

НАУЧНАЯ СЕССИЯ ОБЩЕГО СОБРАНИЯ ЧЛЕНОВ РАН
“ПЕРИОДИЧЕСКАЯ ТАБЛИЦА –
УНИВЕРСАЛЬНЫЙ ЯЗЫК ЕСТЕСТВОЗНАНИЯ”

СЕЛЕКТИВНОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ БЛИЗКИХ ПО СВОЙСТВАМ
ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ ТАБЛИЦЫ –
ОСНОВА НОВЫХ ТЕХНОЛОГИЙ

© 2020 г. А. Ю. Цивадзе

Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия

E-mail: tsiv@phyche.ac.ru

Поступила в редакцию 19.11.2019 г.

После доработки 09.01.2020 г.

Принята к публикации 16.01.2020 г.

Россия обладает огромными запасами минерального сырья, позволяющими полностью обеспечить внутренние потребности в редких, рассеянных и редкоземельных элементах. Однако после распада СССР производство многих металлов этой группы практически прекратилось, а потребность в них удовлетворяется в основном за счёт зарубежных закупок. Ускоренное возобновление собственного производства на основе накопленных научных данных и опыта прошлых лет – насущная необходимость. Россия должна вернуть лидирующие позиции, которые она когда-то занимала в этом сегменте мирового рынка. В статье, подготовленной по материалам доклада на научной сессии Общего собрания членов РАН 14 ноября 2019 г., речь идёт об исследованиях академических институтов химического профиля, направленных на решение этой задачи.

Ключевые слова: Д.И. Менделеев, Периодическая система химических элементов, редкоземельные элементы, селективные экстрагенты и сорбенты, селективное разделение редких, рассеянных и редкоземельных элементов.

DOI: 10.31857/S0869587320040167

Как предсказывал великий Д.И. Менделеев, “Будущее периодическому закону разрушением не грозит, а только настройки и развитие обещает”. Яркой демонстрацией справедливости этого прозорливого предвидения стала торжественная церемония открытия Международного года Периодической таблицы химических элементов 29 января 2019 г. в Париже в штаб-квартире ЮНЕСКО. Средства массовой информации – и высокорейтинговые специализированные журналы, и популярные издания – мгновенно от-

кликнулись на важное событие. Анализ вышедшего в свет материала показывает, что сегодня Д.И. Менделеев признаётся одним из величайших деятелей науки наравне с Исааком Ньютоном и Альбертом Эйнштейном.

В лавине публикаций внимание привлекла обзорная статья, напечатанная сразу после парижской церемонии в февральском номере журнала “Science” под интригующим названием “Редкоземельные элементы: головная боль Менделеева, современные чудеса” [1]. Действительно, Дмитрий Иванович столкнулся с затруднениями при расположении в предложенной им Периодической системе шести открытых к тому времени редкоземельных элементов (РЗЭ) из 17 известных на сегодняшний день. Они оказались настолько близки по химическим свойствам, что предоставить каждому элементу отдельную ячейку в таблице было невозможно. Тогда Д.И. Менделеев решил выделить их в отдельный блок по аналогии с d-элементами. При отсутствии квантовой теории и соответствующих спектроскопических данных это не снимало всех противоречий, но примечателен сам подход Менделеева к систематиза-



ЦИВАДЗЕ Аслан Юсупович – академик РАН, научный руководитель ИФХЭ им. А.Н. Фрумкина РАН.

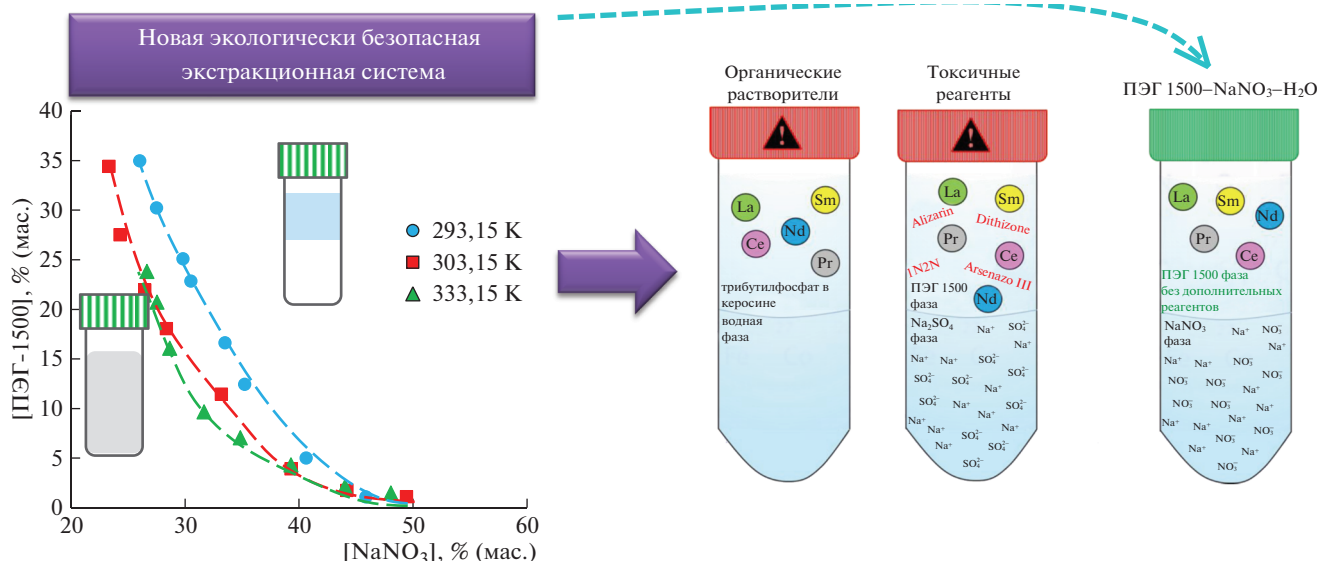


Рис. 1. “Зелёная” экстракция редкоземельных металлов из нитратных растворов

ции, стимулировавший поиск новых элементов данной группы. В результате до кончины Дмитрия Ивановича в 1907 г. учёные открыли ещё 10 редкоземельных элементов, а последний, 17-й — прометий, получили искусственно в 1947 г. Таким образом, 15 элементов, включая лантан и лантаноиды, были сгруппированы в отдельный блок и заняли свою ячейку в Периодической системе. Иными словами, Д.И. Менделеев не только предсказал существование элементов, для которых оставлял пустые ячейки в Периодической таблице с описанием их химических свойств, но и спрогнозировал открытие неизвестных лантаноидов и актинидов. Поэтому обзор авторы завершили так: “Несмотря на вызовы, с которыми столкнулся Менделеев в процессе открытия и описания редкоземельных элементов, их появление и классификация привели к триумфу спектроскопии, квантовой теории и Периодической системы” [1, p. 493].

К этому следует добавить, что поиски, связанные с развитием Периодической системы, активизировали разработку методов разделения близких по химическим свойствам элементов и их индивидуального выделения. В результате изысканий были получены эффективные способы синтеза экстрагентов и сорбентов, позволяющие разделять и извлекать редкие, рассеянные и редкоземельные элементы и создавать производство стратегически важных металлов. Но после распада Советского Союза работы в данном направлении были свёрнуты, поэтому приходится констатировать, что отечественной промышленности целевых экстрагентов и сорбентов у нас нет.

Между тем интерес к ним во всём мире растёт, стремительно увеличивается число публикаций,

посвящённых поискам наиболее эффективных сорбционных материалов. В академических институтах химического профиля накоплен огромный научный потенциал в этой области, однако он не используется в должной мере. Например, в Институте физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН разработаны методы синтеза новых соединений — производных фосфорилподандов, на их основе получены экономически выгодные и экологически безопасные селективные экстрагенты и сорбенты [2–18]. Показано, что производные дифенилфосфорилподандов с дифенилэтилбензолом позволяют селективно извлекать и отделять РЗЭ иттриевой группы от цериевой, что существенно расширяет возможности экстракционного разделения и извлечения индивидуальных редкоземельных элементов на основе отечественных материалов. Их технико-экономические показатели превышают достигнутый мировой уровень.

Другие представители фосфорилподандов на основе дифосфоновых кислот могут селективно выделять уран, торий, нептуний, молибден и РЗЭ из азотнокислых растворов. Предложены и внедрены методики химического анализа содержания нормируемых примесей в образцах товарной продукции Производственного объединения “Маяк” (г. Озёрск, Челябинская обл.).

В Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН предложена новая экологически безопасная двухфазная экстракционная система, способная извлекать РЗЭ с эффективностью более 70% за одну ступень экстракции без привлечения токсичных, пожароопасных органических растворителей и введения дополнительных реактивов (рис. 1) [19–24].

Выбор экстрагентов, сорбентов, соответствующих систем и технологии на их основе зависит от источников сырья. В известных рудах и техногенных отходах редкие, рассеянные и редкоземельные металлы находятся в незначительных концентрациях, и в каждом конкретном случае вырабатывается соответствующее технологическое решение. Первичная переработка полиметаллических руд состоит из нескольких стадий, заканчивающихся получением концентрата. Для дальнейшей переработки редкометаллических концентратов обычно используют гидрометаллургические методы, включающие выщелачивание, разделение твёрдой и жидкой фаз, концентрирование, извлечение ценных компонентов ионным обменом или экстракцией, выделение металлов и их соединений из растворов путём осаждения или электролиза и т.д.

К основным гидрометаллургическим методам, реализуемым в промышленности при выделении различных веществ, относятся хроматографический (сорбционный) метод и экстракция.

Преимущество хроматографических методов разделения заключается в технологической и аппаратурной простоте осуществления процесса. Однако область применения хроматографии ограничена получением небольших партий индивидуальных элементов или их соединений и проведением вспомогательных и аналитических операций, без которых не может обходиться современное производство высокочистых элементов.

В процессах разделения и очистки редких металлов широко распространён экстракционный метод. Перечислим его главные достоинства:

- применение жидкостных систем, эффективных при организации непрерывных технологических процессов, что позволяет использовать практически все известные методы разделения: полупротивоток (аналог хроматографии), непрерывные противоточные и различные фракционные методы избирательного извлечения любого компонента из разделяемой смеси;
- быстрая кинетика массопереноса, в десятки и сотни раз превосходящая скорость ионного обмена, что обеспечивает высокую производительность процесса разделения;
- концентрация разделяемых веществ, которая в ряде случаев близка к предельной растворимости, что работает на повышение производительности;
- лёгкость осуществления автоматизации и контроля за проведением процесса разделения.

Как правило, экономические затраты, необходимые для осуществления экстракционных процессов, в несколько раз ниже, чем при реализации хроматографических методов разделения.

Приведу несколько примеров экстракционного разделения металлов, представляющих интерес для промышленного использования: Пурекс-процесс, очистка обогащённого урана для производства тепловыделяющих элементов, экстракционное извлечение урана в процессе переработки руд, экстракционное разделение РЗЭ, производство ядерно-чистого циркония и гафния, экстракционное выделение рения.

Любая промышленная технология разделения основана на правильном выборе экстракционной системы, метода разделения, оборудования, конкретных технологических схем, систем контроля и управления, вспомогательных операций, часто определяющих экологичность процесса.

К основным принципам, которые закладываются в процесс и от которых зависит эффективность разделения, относятся:

- стабилизация экстракционной системы по всем ступеням каскада;
- создание экстракционного оборудования с дискретными ступенями и стабильными характеристиками;
- разработка специальных методов и приёмов для осуществления стабильного процесса разделения, допускающего работу в устойчивом режиме с минимальными затратами на регулирование и контроль.

Экстракционными методами могут быть решены самые разные задачи — от селективного выделение из многокомпонентных растворов ценных компонентов до разделения близких по свойствам элементов, включая изотопы.

Сейчас в ИФХЭ РАН разрабатываются технологии получения рения из вулканических газов [14, 25]. Рений — тугоплавкий редкий металл, широко используемый в металлургии для легирования жаропрочных сплавов, из которых изготавливаются наиболее ответственные детали авиационных и ракетных двигателей, в нефтехимии, высокоточной механике, приборостроении и других отраслях науки и техники. До 1990-х годов свыше 70% Re уходило на производство катализаторов крекинга и риформинга, применяемых в нефтехимии для получения высокооктанового моторного топлива с максимальным выходом.

В 1990-е годы структура потребления рения существенно изменилась. Сейчас большая часть металла идёт на производство жаростойких сплавов для авиационной и космической промышленности. Это обуславливает важное экономическое и оборонное значение рения, который включён в перечень стратегических металлов. В 1999 г. основным потребителем Re в России требовалось 2 т металла в год, в 2001–2005 гг. запросы оценивались в 5 т, а к 2020 г. они возросли до 10–15 т.

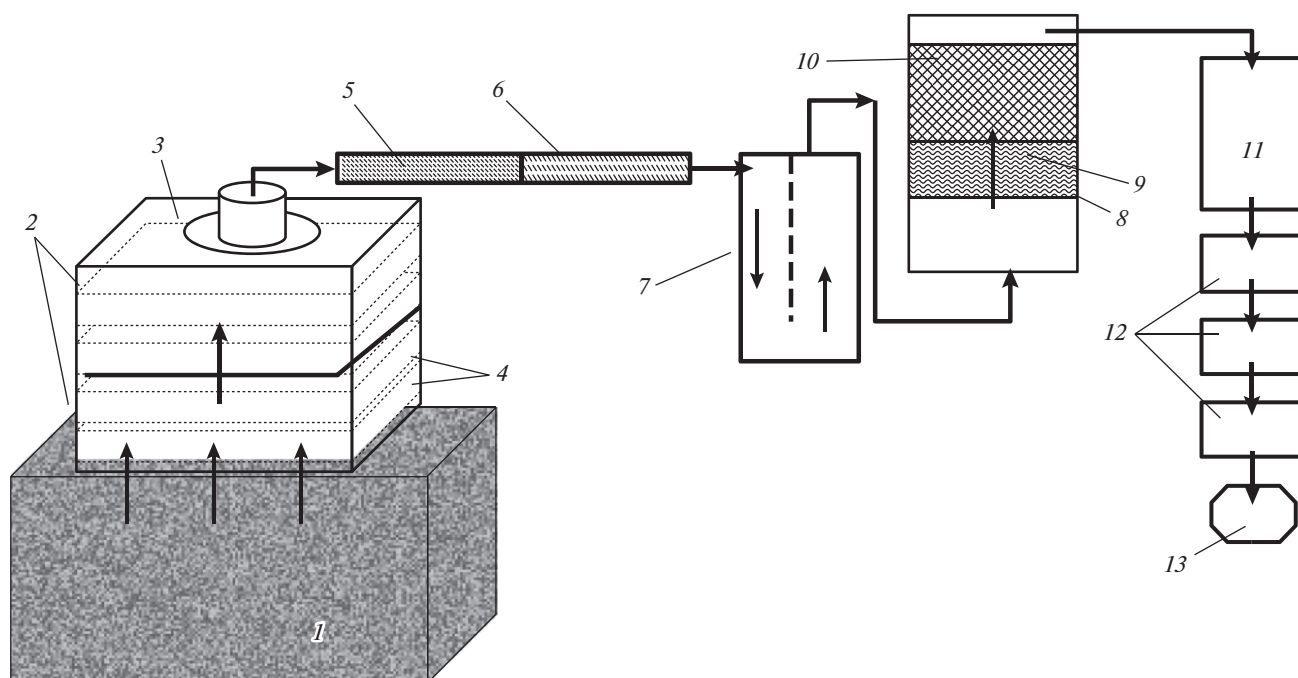


Рис. 2. Проект полупромышленной установки ИФХЭ РАН для сбора рениевого концентрата из фумарольных газов
 Схема установки:

1 – фумарола; 2 – осадительная камера; 3 – крышка с патрубком; 4 – базальтовая вата; 5 – кварцевый трубопровод в защитном кожухе; 6 – трубопровод из пластмассовых труб; 7 – сборник конденсата; 8 – сетка; 9 – аэрозольный фильтр; 10 – сорбционно-каталитический блок; 11 – модуль финишной катализации аэрозолей и газообразных соединений; 12 – контрольные модули; 13 – вентилятор

В 1980-х годах в СССР добывалось 5–7 т рения в год. При этом сырьевые ресурсы были сосредоточены в Казахстане (медистые песчаники), Узбекистане (медно-молибденовые руды и растворы подземного выщелачивания урановых руд) и Армении (медно-молибденовые руды). Основной объём производства Re в Советском Союзе обеспечивали Джезказганский горно-обогатительный комбинат (г. Джезказган, Казахстан) припутной переработке местных руд – медистых песчаников, Завод “Победит” (г. Владикавказ, Северная Осетия) и Скопинский гидрометаллургический завод, ныне АО “Скопингидромет” (г. Скопин, Россия), где рений получали из привозного, в том числе импортного, молибденита. После распада СССР все сырьевые источники Re оказались в сопредельных государствах, и отечественное производство стало испытывать дефицит сырья. С 1995 г. первичный рений в России не производится; небольшие партии приобретаются за рубежом или изготавливаются из вторичного сырья путём переплавки.

В 1992 г. экспедиция Института вулканологии и геодинамики Академии естественных наук РФ (г. Южно-Сахалинск) обнаружила в сублиматах высокотемпературных фумарол вулкана Кудрявый (о. Итуруп) сульфид рения (ReS_2) в природной минеральной форме. По оценкам специалистов, оперативные запасы металла составляют

36,7 т/год. Таким образом, это месторождение стало третьим в мире по запасам Re. Однако дальнейшее изучение месторождения из-за отсутствия финансирования было приостановлено и продолжилось только в 2015 г. Сейчас разрабатывается комплексная технология извлечения рения, его очистки и выделения сопутствующих ценных компонентов.

Получить Re из фумарольных выделений пытались с 1990-х годов. Ряд организаций даже строили установки для промышленной добычи. Но никто не смог приступить к производству металла. Институту вулканологии и геодинамики АЕН РФ в ходе экспедиций удалось собрать концентраты, однако результаты были неоднозначными и противоречивыми. Для выяснения причин неудач и разработки новых технологических решений сотрудники института обратились в ИФХЭ РАН. Как оказалось, главным препятствием на пути стали непростые климатические и экологические условия, коррозия материалов, традиционно используемых для построения целевой установки, сложность задачи сбора и разделения ценных компонентов, отсутствие комплексного подхода к сбору и переработке концентрата, анализу неоднородных смесей. В ИФХЭ РАН разработали и создали установку из термостойких материалов, устойчивых к коррозии, которая была доставлена на вулкан (рис. 2, 3). Она



Рис. 3. Полупромышленная установка ИФХЭ РАН на вулкане Кудрявый

обеспечивает эффективное снижение температуры газов для полного улавливания ценных компонентов и исключает загрязнение концентрата материалами самой установки. Данные полевых анализов элементов, локализованных на различных фильтрующих элементах в керамобетонном блоке, установленном на фумароле рениевого поля с температурой 600°C , показывают, что в собранных концентратах рений содержится в количествах, достаточных для реализации проекта. Однако полевые анализы нельзя считать достоверными. Поэтому предлагаются новые методы вскрытия и анализа концентратов, локализованных в сентябре–октябре 2019 г. В настоящее время установка находится на вулкане, сбор концентрата продолжится до следующей экспедиции. Есть уверенность в том, что мы сможем решить эту сложную задачу.

Следует иметь в виду и возможность проведения селективного экстракционного извлечения Re из азотнокислых и сернокислых растворов при использовании в качестве экстрагентов промышленно доступных трибутилфосфата и триалкиламина. Кроме рения, рассматривается способ выделения из фумарольных газов металлов платиновой группы, молибдена, индия и галлия.

К редким металлам, вызывающим большой коммерческий интерес, относится скандий — один из самых дорогих рассеянных элементов. В природе Sc почти всегда содержится в минералах, собственных месторождений скандия нет. В промышленности применяется главным образом в виде сплавов и соединений. Материалы с добавлением Sc обладают превосходной пластичностью и коррозионной стойкостью, в то же время они экологически безопасны.

Крупномасштабное промышленное использование скандия сдерживается высокой ценой, обусловленной сложностями его селективного извлечения из исходных материалов. К основным сырьевым источникам Sc относят отходы (рас-

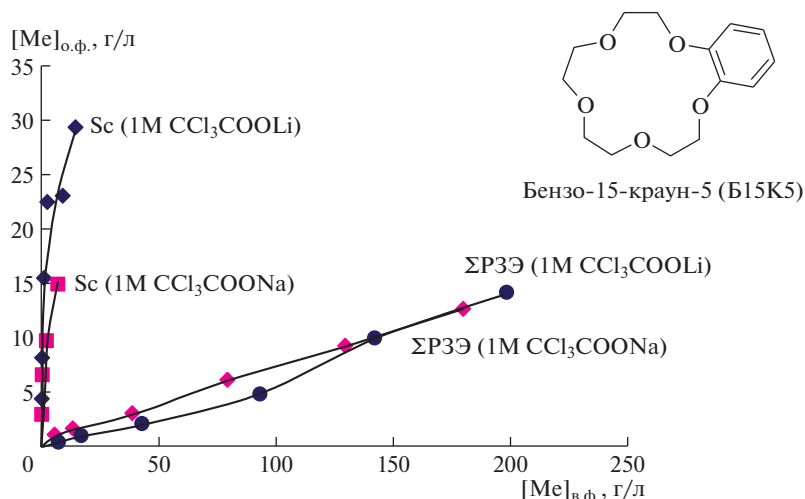
творы, шламы, шлаки) от комплексной переработки ряда руд цветных и редких металлов (ильменитов, вольфрамовых и урановых руд, цирконов, бокситов) с содержанием в них ценного металла от сотых долей до десятков мг/л.

В качестве сырьевых источников скандия могут быть рассмотрены:

- отработанный солевой расплав титановых хлоратов ($0.01\text{--}0.03\%$ в пересчёте на Sc_2O_3), получаемый при хлорировании титанового сырья; его основные ценные компоненты — титан, цирконий, торий, железо;
- красный шлам ($0.01\text{--}0.02\%$ в пересчёте на Sc_2O_3), получаемый при переработке бокситов по способу Байера и спекания с содой, содержащий главным образом оксиды железа и алюминия, минералы кремния и соединения титана;
- шлаки ($0.02\text{--}0.1\%$ в пересчёте на Sc_2O_3), получаемые при пирометаллургической переработке вольфрамитовых концентратов и оловянных руд;
- концентраты редкоземельных элементов (оксиды или карбонаты), получаемые при переработке редкоземельного сырья, содержащие значительные ($0.03\text{--}1\%$) количества скандия.

Разработан ряд технологических схем, предусматривающих извлечение ценных компонентов из сложных растворов. Часто предлагается использовать ионообменные методы, однако они недостаточно эффективны в связи с низкой производительностью и медленной кинетикой процесса. Поиск селективных экстракционных систем для избирательного выделения Sc из высококонцентрированных солевых растворов и разработка производительных экстракционных процессов — актуальная задача современной химии.

В течение последних лет в ИФХЭ РАН систематически изучали экстракционные системы, перспективные для выделения и концентрирова-



Система: 1М B15K5 в CHCl ₃	β Sc/ΣPЗЭ
4 г/л Sc(NO ₃) ₃ , 1.0 моль/л CCl ₃ COOLi, 100 г/л ΣLn(NO ₃) ₃	118
4 г/л Sc(NO ₃) ₃ , 1.5 моль/л CCl ₃ COOLi, 100 г/л ΣLnLn(NO ₃) ₃	440
4 г/л Sc(NO ₃) ₃ , 2.0 моль/л CCl ₃ COOLi, 100 г/л ΣLn(NO ₃) ₃	763

Рис. 4. Выделение скандия из концентратов PЗЭ

ния Sc из растворов сложного состава. В ходе экспериментов удалось получить основные закономерности экстракционного распределения Sc и сопутствующих элементов экстрагентами различных классов. Найдены условия его селективного извлечения при использовании фосфиноксидов и их смесей с фосфорорганическими кислотами. В лабораториях проведено моделирование различных стадий процесса и предложены принципиальные технологические схемы экстракционного концентрирования металла.

Сейчас идут работы по селективному извлечению Sc из красных шламов – многотоннажных высокотоксичных отходов алюминиевой промышленности. В качестве селективного экстрагента предложен тетраактилдигликольамид, достоинством которого является способность не экстрагировать железо. Найдены условия проведения экстракционного процесса, позволяющего селективно извлекать Sc и PЗЭ из азотнокислых растворов после выщелачивания красных шламов [26].

Одна из трудных задач – разделение скандия и близких к нему по химическим свойствам редкоземельных элементов. Разработан способ селективного извлечения Sc из редкоземельных концентратов с применением краун-эфира бензо-15-краун-5 (B15K5) в присутствии трихлорацетата в качестве противоиона (рис. 4) [26]. Исследован состав экстрагируемых соединений, определены основные количественные характеристики экстракционных процессов. В присутствии трихлорацетатов лития и натрия получены высокие значения коэффициентов разделения скандия и суммы PЗЭ, что подтверждает возможность селективного извлечения Sc из нейтральных концентрированных растворов нитратов PЗЭ с использованием B15K5.

В круг интересных, но сложных задач входит разделение группы элементов с близкими молекулярными массами и химическими свойствами – редкоземельных металлов. К ним относятся 15 лантаноидов, скандий и иттрий. Общепринято деление PЗЭ на лёгкую цериевую (La, Ce, Pr, Nd)

и тяжёлую (Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Y) подгруппу. Редкоземельные элементы и их соединения находят широкое применение в металлургии для получения специальных сплавов, в оптической промышленности при варке стёкол с особыми свойствами, в электротехнической и электронной промышленности при производстве катализаторов, в атомной отрасли и других областях науки и техники.

Темпы мирового потребления редкоземельных металлов (РЗМ) растут: до 2020 г. они составляли 10% в год. Их главный поставщик – Китай, который производит 95% лёгких и почти 100% тяжёлых РЗМ. Основные потребители редкоземельных металлов – страны, обладающие высокотехнологичными производствами (Китай, Япония, Корея, Германия, Франция, США). Россия тоже испытывает острую необходимость в РЗМ для развития высокотехнологичных отраслей промышленности и военно-промышленного комплекса. Но, занимая четвёртое место в мире по объёму запасов сырья, мы производим только 2% редких земель от мирового уровня.

Действительно, наша страна обладает неограниченными запасами сырьевых источников для получения редкоземельных элементов. Часто это комплексное сырьё, которое помимо РЗЭ содержит другие ценные компоненты. Лопарит, например, – это соединение титано-тантало-ниобатов редкоземельных металлов. РЗЭ в нём представлены в основном цериевой группой лантанидов (99%). Фракция РЗЭ, выделяемая из апатитового концентрата, содержит 5–6% подгруппы иттриевых элементов и основное количество цериевых. Новое перспективное Томторское комплексное редкоземельное месторождение (Республика Саха) содержит в исходной руде до 8% ниобия – 13.5% от суммы РЗЭ и такой же процент иттриевых элементов. Имеются и перспективные для переработки месторождения с высоким содержанием металлов иттриевой группы, источником которых служит эвдиалит.

В ИФХЭ РАН ещё в 1951 г. начали разрабатывать методы разделения РЗЭ, так как появилась необходимость выделения индивидуальных радиоактивных редкоземельных изотопов (^{144}Ce , ^{147}Pm , ^{155}Eu , ^{89}Y , ^{140}La и др.) из суммы осколочных элементов. Эти задачи были решены экстракционным методом, полученные данные использовались при разделении стабильных природных РЗЭ.

В конце 1950-х годов по технологии, созданной в Институте физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, функционировал опытно-экспериментальный цех, где на специально созданном оборудовании разделяли противоточными экстракционными непрерывными методами цериевые редкоземельные элементы.

В начале 1960-х годов совместно с Пышминским опытным заводом редких металлов (г. Верхняя Пышма, Свердловская обл.), который был экспериментальной базой Государственного научно-исследовательского и проектного института редкометаллической промышленности (“Гиредмет”, Москва), было запущено производство редкоземельных элементов по полной экстракционной технологической схеме с получением всех индивидуальных элементов цериевой подгруппы. Основные технологические решения, применённые на этом предприятии, были также внедрены на Усть-Каменогорском комбинате в Казахстане, где основным сырьём стал плав хлоридов РЗЭ после выделения титана, тантала и ниобия из лопаритового концентрата.

В 1967 г. совместно с “Гиредметом” на Киргизском горно-металлургическом комбинате был создан химико-металлургический цех по выпуску индивидуальных оксидов высокой чистоты всей гаммы лантаноидов, а также редкоземельных металлов.

В 1980-х годах разработку экстракционных процессов разделения передали в г. Силламяэ (Эстония) и Горно-химическому комбинату в г. Шевченко (Казахстан). Однако они так и не реализовали технологию и в настоящее время не функционируют.

В 2000-х годах в ИФХЭ РАН предложили технологическую схему выделения РЗЭ из Томторского комплексного редкоземельного месторождения. После изучения сотен экстракционных систем был установлен ряд экстрагентов, обеспечивавших эффективное разделение всей группы РЗЭ:

- нейтральные фосфорорганические соединения (НФОС) – алкилфосфаты, в частности, трибутилфосфат и его аналоги на основе смеси разветвлённых спиртов с достаточно короткими радикалами; достоинство НФОС – предельная стехиометрическая ёмкость и возможность применения в водной фазе высоких концентраций нитратов РЗЭ (экстрагенты эффективны для первичного группового разделения и выделения элементов цериевой подгруппы);
- фосфорорганические кислоты, как правило, длиннорадикальные; имеют высокую селективность для средних и тяжёлых лантанидов, но образуют малой ёмкостью по отношению к РЗЭ, образуя в органической фазе димеризованные формы экстрагируемых соединений; кроме того, возникают трудности при экстракции тяжёлых лантанидов из-за высоких величин их коэффициентов распределения;
- карбоновые кислоты (КК); из большого ряда изученных КК используются наиболее доступные, синтезированные из дешёвой смеси разветвлённых спиртов; к ним относятся карбоновая

кислота, производимая в Европе под маркой “Versatic Acids”, и её аналоги в России – высшие изомерные кислоты; достоинство этих экстрагентов – достаточно высокая селективность для элементов цериевой подгруппы, стехиометрическая обменная экстракция и реэкстракция, они универсальны и могут эффективно применяться для концентрирования, конверсии солей и решения ряда вспомогательных операций;

- органические основания – третичные амины (ТОВА-триоктиламин) и четвертичные аммониевые основания (ЧАО); их применение ограничено, в смеси с карбоновыми кислотами наиболее эффективны при избирательном извлечении иттрия, в сочетании с комплексом в водной фазе имеют высокие коэффициенты разделения редкоземельных элементов.

Разделение тяжёлых РЗЭ наиболее эффективно осуществляется в экстракционных системах, сочетающих неселективный экстрагент и раствор комплексона в водной фазе. Для тяжёлых элементов в качестве комплексона используется этилендиаминтетрауксусная кислота, а для лёгких – диэтилентриаминпентауксусная и нитрилотриуксусная кислоты.

Указанный набор экстрагентов в сочетании с подбором соответствующих условий в водной фазе позволяет эффективно решать любые задачи разделения РЗЭ [26–38]. Однако в последнее время в связи с развитием промышленности наноструктурированных материалов заметно вырос интерес к высокочистым наноразмерным оксидам редкоземельных элементов. Это, в свою очередь, потребовало повысить эффективность разделения ближайших пар РЗЭ, особенно тяжёлой группы, и глубокой очистки РЗЭ от редкоземельных, в том числе радиоактивных примесей, присутствующих в минеральном сырье. Данная задача может быть успешно решена, если использовать передовые достижения в синтезе индивидуальных экстрагентов различных классов для новых экстракционных систем, характеризующихся высокими коэффициентами разделения ближайших РЗЭ, что позволит не только повысить чистоту разделяемых соединений редкоземельных элементов, но и снизить число необходимых ступеней разделения.

Уникальность экстракционных методов проявляется в возможности осуществить процесс разделения таких близких по свойствам веществ, как изотопы, что по праву считается одной из самых сложных задач современной науки. Это можно продемонстрировать на примере разделения изотопов лития, успешно применяемого в ядерной энергетике. Однако известная технология для многотоннажного производства изотопов Li безнадежно устарела и запрещена по экологическим соображениям. Замена амальгамной техно-

логии экономически и экологически более выгодной экстракционной давно назрела, но до сих пор не реализована в промышленных масштабах [8, 39–42].

Вместе с тем литий относится к стратегически важным редким металлам. Он востребован в ведущих отраслях промышленности. Достаточно назвать литий-ионные аккумуляторы, керамические, авиационные, смазочные и другие материалы. Но сырьевых источников Li мало, а спрос на них огромный. Сейчас идут поиски технологических схем для извлечения лития из рассолов озёр, в частности боливийских. Однако попытки решения этой крупной проблемы традиционными методами не привели к желаемым результатам. Поэтому сейчас актуализируется применение экстракционных технологий на основе селективных макроциклических экстрагентов. Например, изомеры экстракции Li из водных растворов в органическую фазу с помощью бензо-15-краун-5 в качестве экстрагента показывают, что литий легко извлекается из водных растворов. Но для поиска технологически приемлемых экстракционных систем необходимо исследовать конкретные рассолы из конкретных озёр. Бензо-15-краун-5 уже доказал свою эффективность для разделения изотопов Li. Найдена весьма продуктивная экстракционная схема на основе водных растворов солей металла и растворов бензо-15-краун-5 в хлороформе (рис. 5) [39–42]. Полученные значения коэффициентов разделения достаточны для умножения однократного эффекта. Следует учесть, что эти величины найдены нами в результате многократного умножения эффекта. Между тем данные о коэффициентах разделения изотопов, описанные в литературе, получены путём однократного умножения, что часто невозможно подтвердить и воспроизвести.

Кроме того, в ИФХЭ РАН создана опытно-промышленная установка на основе каскада из 30 высокопроизводительных центробежных экстракторов, способная эффективно осуществлять многократное умножение эффекта и реальное обогащение изотопного состава. Показано, что для достижения изотопной чистоты не менее 99% требуется каскад из 220 экстракторов. Его можно разместить в помещении размером 100 м², тогда как известное многотоннажное производство изотопов лития на основе амальгамной экологически опасной технологии с ректификационными колонами 10-метровой высоты занимает огромную территорию, которая примерно в сотни раз больше, чем необходима для установки ИФХЭ РАН. Наш каскад одновременно может служить демонстрационной установкой для масштабирования процессов с последующим созданием производства не только изотопов, но и редких, рассеянных и редкоземельных элементов. При этом потребуются научно-техническое со-

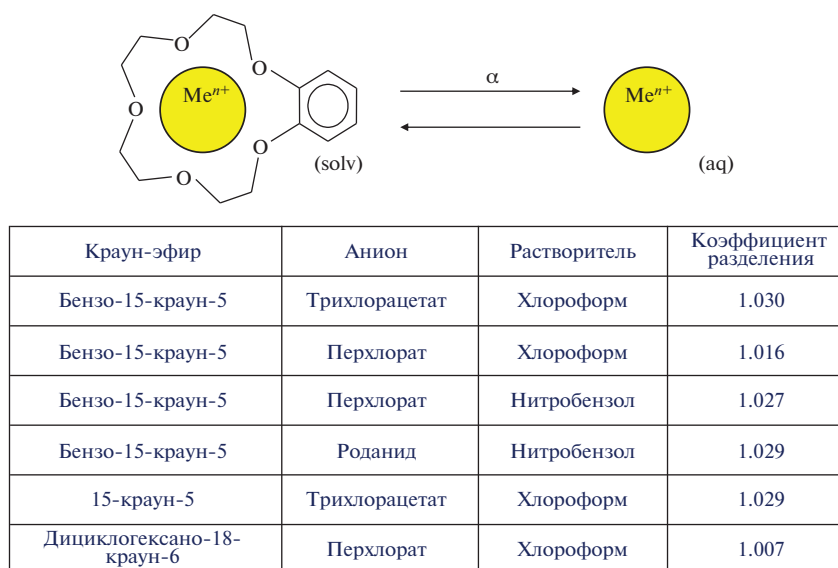


Рис. 5. Коэффициенты разделения изотопов лития

проведение процессов внедрения схем в производство со стороны профильных академических институтов. При таком подходе Россия может занять лидирующие позиции на мировом рынке редких металлов. Для этого необходимо продвигать междисциплинарные программы и проекты под эгидой академических институтов. Существующая практика конкурсного отбора организаций в качестве основных и ответственных исполнителей для решения проблем в этой области себя не оправдала, поэтому нам следует проявлять активность и инициативу в отстаивании своих предложений.

Роль лития в науке и технике неуклонно растёт, специалисты ведут поиск новых процессов разделения его изотопов, в частности ${}^6\text{Li}$ и ${}^7\text{Li}$. Так, ${}^6\text{Li}$ – единственный промышленный источник трития, необходимого для термоядерной энергетики. ${}^7\text{Li}$ в виде гидроксида, основная функция которого состоит в ингибировании коррозии конструкционных материалов, используется в водно-водяных реакторах PWR, работающих в США, Японии, Франции, Финляндии и других странах.

Необходимость строгого соблюдения изотопной чистоты обусловлена следующими обстоятельствами. Природный литий содержит 92.5% ${}^7\text{Li}$ и 7.5% ${}^6\text{Li}$. Изотоп ${}^6\text{Li}$ в условиях работы ядерного реактора эффективно захватывает нейтроны и делится с образованием трития и гелия. Это приводит к существенному газовыделению и накоплению взрывоопасного радиоактивного трития. Для минимизации проблемы применяют гидроксид лития, обогащённый по изотопу ${}^7\text{Li}$ до уровня не ниже 99.95. Ещё более жёсткие требования по изотопной чистоте (99.999%) предъяв-

ляются к соединениям лития, которые используются в разрабатываемых реакторах MSR или FHR четвёртого поколения. Речь идёт о теплоносителях на основе расплава фторидных солей. Содержание лития в них составляет 14% мас. и более. При вводе в эксплуатацию таких установок годовая потребность ${}^7\text{Li}$ существенно возрастёт и будет составлять десятки тонн в год.

Исключительные экспортеры ${}^7\text{Li}$ – Россия и Китай. Производство обогащённого по тяжёлому изотопу лития осуществляют ртутно-амальгамным способом. По данным открытых источников, излишков ${}^7\text{Li}$ на международном рынке в настоящее время нет. Более того, имеющиеся производственные мощности в обеих странах не смогут обеспечить необходимое количество материала в случае резкого роста его потребления. Отдельно следует отметить, что ртутно-амальгамные процессы имеют серьёзные недостатки, связанные с высокой токсичностью ртути, значительным количеством образующихся в ходе процесса разделения опасных ртутьсодержащих отходов, невозможностью предотвращения утечек ртути и высоким энергопотреблением. Эти обстоятельства стимулируют поиски альтернативных способов разделения изотопов лития, которые интенсивно идут в США, Китае, Японии, России и других странах.

Для разделения изотопов лёгких элементов весьма эффективен метод химического изотопного обмена. Его преимущества обусловлены высокой скоростью массообмена, простотой организации непрерывного многоступенчатого процесса, значительными величинами коэффициентов разделения изотопов.

В ИФХЭ РАН изучили широкий ряд экстракционных систем, перспективных для разделения изотопов лития. Исследовано большое число лигандов, растворителей, типов экстрагируемой соли. Один из основных факторов, влияющих на эффективность разделения и экстракционные характеристики систем, — определение состава экстрагируемого комплекса. В ходе исследований было установлено строение образующихся соединений как в твёрдом виде, так и в растворах и показано, что в состав комплекса входят не только лиганд и экстрагируемая соль, но и растворитель. На основании полученных данных выбрана результативная система, обладающая высоким коэффициентом разделения изотопов лития и удовлетворительными экстракционными характеристиками. Для неё созданы принципиальная технологическая схема разделения изотопов и лабораторная установка с использованием центробежных экстракторов — прототип промышленного экстракционного каскада.

ЛИТЕРАТУРА

1. Cheisson T., Shelter E.J. Rare earth elements: Mendeleev's bane, modern marvels // *Science*. 2019. V. 363. № 6426. P. 489–493.
2. Патент № 2352576 РФ: МКИЗ C07F 9/40, C07F 5/00. 1,5-бис[2-(оксиэтоксифосфинил)-4-(третбутил)фенокси]-3-оксапентан в качестве лиганда для избирательного извлечения тория(IV) в ряду урана(VI) и лантана(III) из азотнокислых сред / Д.В. Баулин, В.Е. Баулин, А.М. Сафиулина, Г.А. Цивадзе. Заявл. 23.03.2008. Оpubл. 24.04.2009. Бюл. № 11.
3. Патент № 2391349 РФ. 1,5-бис[2-(оксиэтоксифосфинил)-4-(этил)фенокси]-3-оксапентан в качестве лиганда для избирательного извлечения тория(IV) в ряду урана(VI) и лантана(III) из азотнокислых сред / А.Ю. Цивадзе, В.Е. Баулин, Д.В. Баулин, И.Г. Тананаев, А.М. Сафиулина. Заявл. 03.12.2008. Оpubл. 10.06.2010. Бюл. № 16.
4. Патент № 2485130 РФ. Жидкостная экстракционная система на основе 1-(диарилфосфорилметокси)-2-диарилфосфорил-4-метоксибензола и 1,1,7-тригидродекафторгептанола для селективного выделения молибдена из азотнокислых растворов / В.Е. Баулин, Д.В. Баулин, В.И. Жиров, С.В. Дёмин, А.Ю. Цивадзе. Заявл. 07.02.2012. Оpubл. 20.06.2013. Бюл. № 17.
5. Патент № 22489501 РФ. Состав экстракционно-хроматографического материала для селективного извлечения Мо-99 из облученного уранового топлива / В.Е. Баулин, Д.В. Баулин, О.В. Коваленко, А.Ю. Цивадзе, А.Н. Усолкин, Ю.А. Ворошилов, Н.Г. Яковлев. Заявл. 01.12.2011. Оpubл. 10.08.2013. Бюл. № 22.
6. Патент № 2574595 РФ. Состав экстракционно-хроматографического материала для селективного выделения и очистки прометия-147 от сопутствующих редкоземельных элементов из азотнокислых растворов / В.Е. Баулин, А.В. Баулин, Д.В. Баулин, О.В. Коваленко, А.Ю. Цивадзе, А.Н. Усолкин, Н.Г. Яковлев. Заявл. 27.01.2015. Оpubл. 10.02.2016. Бюл. № 4.
7. Цивадзе А.Ю., Лёвкин А.В., Бондарева С.В. и др. Экстракция пикратов щелочных и щелочноземельных металлов фосфорсодержащими подандами // *Журнал неорганической химии*. 1991. № 9. С. 2445–2448.
8. Лёвкин А.В., Бондарева С.В., Баулин В.Е. и др. Разделение изотопов лития и кальция при химическом изотопном обмене в экстракционных системах с фосфорилсодержащими подандами // *Журнал физической химии*. 1993. № 11. С. 2309–2311.
9. Баулин В.Е., Миначева Л.Х., Иванова И.С. и др. Синтез, колебательные спектры, кристаллическая и молекулярная структура дигидрата 1,5-бис[2-(диоксифосфинил)фенокси]-3-оксапентана [(HO)₂(O)P(C₆H₄)(OCH₂CH₂)₂O-(C₆H₄)P(O)(OH)₂(H₂O)] · H₂O // *Журнал неорганической химии*. 2011. № 8. С. 1293–1302.
10. Дёмин С.В., Жиров В.И., Нефёдов С.Е. и др. Экстракция редкоземельных элементов 1-(метоксидифенилфосфорил)-2-дифенилфосфорил-4-этилбензолом с использованием 1,1,7-тригидродекафторгептанола в качестве растворителя // *Журнал неорганической химии*. 2012. № 6. С. 970–975.
11. Сафиулина А.М., Синегрибова О.А., Баулин В.Е. и др. Экстракция лантанидов и актиноидов нейтральными и кислотными тетраамещёнными (о-фениленокси-метилен)-дифосфинами из азотнокислых сред // *Цветные металлы*. 2012. № 3. С. 43–45.
12. Дёмин С.В., Нефёдов С.Е., Баулин В.Е. и др. Строение соединений, образующихся при препаративном выделении продуктов экстракции редкоземельных металлов 1-(метоксидифенилфосфорил)-2-дифенилфосфорил-4-этилбензолом // *Координационная химия*. 2013. № 4. С. 223–232.
13. Туранов А.Н., Карандашев В.К., Баулин В.Е., Цивадзе А.Ю. Экстракция РЗЭ(III), U(VI) и Th(IV) фосфорилсодержащими подандами кислотного типа из азотнокислых растворов // *Радиохимия*. 2014. № 1. С. 21–24.
14. Туранов А.Н., Карандашев В.К., Баулин В.Е., Цивадзе А.Ю. Экстракционное и сорбционное концентрирование рения(VII) с использованием фосфорилсодержащих подандов // *Журнал неорганической химии*. 2014. № 8. С. 891–896.
15. Туранов А.Н., Карандашев В.К., Баулин В.Е. и др. // Экстракция РЗЭ(III) из азотнокислых растворов бис(диарилфосфорилметил)бензолами // *Журнал неорганической химии*. 2015. № 8. С. 1117–1123.
16. Туранов А.Н., Карандашев В.К., Баулин В.Е. и др. Экстракция редкоземельных элементов функционализированной ионной жидкостью — бис(гесафторфосфатом) 1,11-бис(1-метилимидазол-3-ил)-3,6,9-триоксаундекана // *Журнал неорганической химии*. 2016. № 10. С. 1383–1387.
17. Туранов А.Н., Карандашев В.К., Баулин В.Е. и др. Экстракция редкоземельных элементов 2-[2'-(метоксидифенилфосфорил)фенилдиазенил]-4-третбутилфенолом в присутствии пикратов 1-бутил-3-метилимидазолия и триоктиламмония // *Журнал неорганической химии*. 2016. № 11. С. 1537–1540.

18. Туранов А.Н., Карандашев В.К., Баулин В.Е. и др. Экстракция редкоземельных элементов и скандия амидами 2-фосфорилфеноксиуксусных кислот в присутствии ионной жидкости // Журнал неорганической химии. 2016. № 3. С. 396–402.
19. Zakhodyaeva Y.A., Rudakov D.G., Solov'ev V.O. et al. Liquid-liquid equilibrium of aqueous two-phase system composed of poly(ethylene oxide) 1500 and sodium nitrate // Journal of Chemical and Engineering Data. 2019. V. 64. № 3. P. 1250–1255.
20. Zakhodyaeva Y.A., Zinov'eva I.V., Tokar' E.S., Voshkin A.A. Complex extraction of metals in an aqueous two-phase system based on poly(ethylene oxide) 1500 and sodium nitrate // Molecules. 2019. V. 24. № 22. P. 4078.
21. Gradov O.M., Zakhodyaeva Y.A., Zinov'eva I.V., Voshkin A.A. Some features of the ultrasonic liquid extraction of metal ions // Molecules. 2019. V. 24. № 19. P. 3549.
22. Kostanyan A.E., Galieva Z.N. Modeling of closed-loop recycling dual-mode counter-current chromatography based on non-ideal recycling model // Journal of Chromatography A. 2019. V. 1603. P. 240–250.
23. Gradov O.M., Zakhodyaeva Y.A., Voshkin A.A. Breakup of immiscible liquids at the interface using high-power acoustic pulses // Chemical Engineering and Processing – Process Intensification. 2018. V. 131. P. 125–130.
24. Kostanyan A.E., Erastov A.A. Industrial countercurrent chromatography separations based on a cascade of centrifugal mixer-settler extractors // Journal of Chromatography A. 2018. V. 1572. P. 212–216.
25. Туранов А.Н., Карандашев В.К., Калашикова И.П. и др. // Экстракционное и сорбционное концентрирование рения(VII) с использованием амидов 2-фосфорилуксусных кислот // Журнал неорганической химии. 2017. № 9. С. 1260–1264.
26. Kostikova G.V., Krasnova O.G., Tsvadze A.Yu., Zhilov V.I. Scandium extraction with benzo-15-crown-5 from neutral nitrate-trichloroacetate solution // Russian Journal of Inorganic Chemistry. 2018. V. 63. № 4. P. 555–560.
27. Туранов А.Н., Карандашев В.К., Калашикова И.П. и др. Экстракция U(VI), Th(IV) и РЗЭ(III) из азотнокислых растворов 2,6-бис(дифенилфосфорилметил)пиридин N-оксидом // Радиохимия. 2018. № 3. С. 243–247.
28. Полякова И.Н., Криворотько Е.С., Иванова И.С. и др. Фосфорилподанды $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{CH}_2\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2$ (n=0-5): комплексообразование и экстракция редкоземельных элементов. Кристаллические структуры $[\text{Ln}_2\text{L}_03(\text{NO}_3)_6] \cdot \text{XH}_2\text{O}$ (Ln=Nd, X=1.99; Ln=Eu, X=1; Ln=Er, X=6.5; Ln=Lu, X=6), $[\text{Ln}_2\text{L}_2(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})]$ (Ln=Nd, Er) // Журнал неорганической химии. 2018. № 10. С. 260–264.
29. Tsvadze A., Baulin V., Baulin D. New sorbents for processing radioactive waste // Handbook of Ecomaterials / Eds. L. Martínez, O. Kharissova, B. Kharisov. 2018. № 1. P. 1–40.
30. Сафиулина А.М., Иванец Д.В., Кудрявцев Е.М. и др. Экстракция f-элементов бинарными экстрагентами на основе производных 1,5-бис[о-(диоксифосфорил)фенокси]-3-оксапентана и триоктиламина // Журнал неорганической химии. 2018. № 12. С. 1659–1664.
31. Туранов А.Н., Карандашев В.К., Баулин Д.В. и др. Экстракция РЗЭ(III) смесями 1-фенил-3-метил-4-бензоил-5-пиразолона и амидов 2-фосфорилуксусных кислот // Журнал неорганической химии. 2019. № 3. С. 323–329.
32. Сафиулина А.М., Иванец Д.В., Кудрявцев Е.М. и др. Жидкофазная и твердофазная экстракция урана(VI), тория(IV) и редкоземельных элементов(III) из азотнокислых растворов с использованием фосфорилсодержащих подандов кислотного типа // Журнал неорганической химии. 2019. № 4. С. 430–437.
33. Иванова И.С., Криворотько Е.С., Илюхин А.Б. и др. Экстракция редкоземельных элементов в системе 1,1,7-тригидрододекафторгептанол–вода фосфорилподандами, производными дифосфоновых кислот. Кристаллическая структура 1,5-бис[2-(оксифосфорил)фенокси]-3-оксапентана // Журнал неорганической химии 2019. № 5. С. 538–544.
34. Бежин Н.А., Довгий И.И., Баулин В.Е. и др. Сорбенты импрегнированного типа для селективного извлечения Pb^{2+} из природных и технологических сред // Журнал неорганической химии. 2019. № 9. С. 997–1005.
35. Kovalenko O.V., Baulin V.E., Baulin D.V., Tsvadze A.Yu. Separation of La(III), Eu(III), and Ho(III) with Sorbents Impregnated by Mixtures of Acidic Phosphoryl Podands and Amines in Nitric Acid Solutions // Solvent Extraction and Ion Exchange. 2019. V. 37. № 2. P. 392–409.
36. Туранов А.Н., Карандашев В.К., Баулин В.Е. и др. Экстракция РЗЭ(III) из азотнокислых растворов диэтил-(2-((дифенилфосфорил)метокси)-5-этилфенил)фосфонатом // Журнал неорганической химии 2019. № 10. С. 1104–1110.
37. Сафиулина А.М., Баулин Д.В., Баулин В.Е., Цивадзе А.Ю. Экстракция лантанидов и актинидов производными 2-[(дифенилфосфорил)метокси] фенилфосфоновой кислоты из азотнокислых сред // Вопросы атомной науки и техники. 2019. № 3. С. 51–64.
38. Туранов А.Н., Карандашев В.К., Хвостиков В.А. и др. Экстракция РЗЭ(III), U(VI) и Th(IV) из хлорнокислых растворов 2,6-бис(дифенилфосфорилметил)пиридин N-оксидом // Радиохимия. 2019. № 6. С. 694–699.
39. Цивадзе А.Ю., Жиров В.И., Дёмин С.В. Разделение изотопов с помощью макроциклических полиэфиров // Координационная химия. 1996. № 4. С. 243–252.
40. Дёмин С.В., Жиров В.И., Цивадзе А.Ю. Изотопные эффекты лития при экстракции хлорида лития бензо-15-краунд-5 в системе 1,1,7-тригидрододекафторгептанол–вода // Журнал неорганической химии. 2016. № 1. С. 125–128.
41. Дёмин С.В., Жиров В.И., Цивадзе А.Ю. Изотопные эффекты лития и бора в экстракционных системах // Журнал неорганической химии. 2015. № 5. С. 705.
42. Demin S.V., Vochkarev A.V., Tsvadze A.Yu. Calculation of Lithium Isotope Effects in Extraction Systems with Benzo-15-crown-5 and Its Derivatives // Russian Journal of Inorganic Chemistry. 2019. V. 64. № 7. P. 930–933.