

РАЗДЕЛЕНИЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ СРЕДНЕТЯЖЕЛОЙ ГРУППЫ СИНЕРГЕТНЫМИ СМЕСЯМИ НИТРАТА МЕТИЛТРИ-*n*-ОКТИЛАММОНИЯ И АММОНИЕВОЙ СОЛИ ДИ-2-ЭТИЛГЕКСИЛФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ

© 2024 г. Е. О. Королева^а *, Е. В. Бояринцева^а, С. И. Степанов^а

^аРоссийский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,
Миусская площадь, 9, Москва, 125047 Россия

*e-mail: koroleva.elena.olegovna@gmail.com

Поступила в редакцию 17.05.2024 г.

После доработки 17.07.2024 г.

Принята к публикации 17.07.2024 г.

Изучено разделение редкоземельных элементов среднетяжелой группы по линии Gd/Tb методом жидкостной экстракции из низкокислотных нитратных растворов. В качестве экстрагента использована синергетная смесь нитрата метилтри-*n*-октиламмония и аммониевой соли ди-2-этилгексилфосфорной кислоты. Методом изомольярных серий определена область синергетной экстракции. Показано, что при экстракции смесью экстрагентов и индивидуальной аммониевой солью ди-2-этилгексилфосфорной кислоты наблюдается образование геля при концентрациях соли >0.25 моль/л. В области устойчивости системы максимальный коэффициент разделения по линии Gd/Tb составляет >3.8. Для предотвращения образования геля использовали *n*-октанол и три-*n*-бутилфосфат в качестве модификатора.

Ключевые слова: редкоземельные элементы, самарий, гадолиний, тербий, диспрозий, жидкостная экстракция, синергетный эффект, нитрат метилтри-*n*-октиламмония, аммониевая соль ди-2-этилгексилфосфорной

DOI: 10.31857/S0044457X24110111, EDN: JKLRSQ

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время редкоземельные элементы (РЗЭ), включающие в иттрий, лантан и 13 лантаноидов, находят широкое применение в различных отраслях промышленности [1]. Значимость РЗЭ для современного мира подтверждается высокими темпами роста добычи редкоземельных металлов [2, 3].

Одним из наиболее эффективных методов разделения редкоземельных элементов является жидкостная экстракция. Известно, что для экстракции РЗЭ среднетяжелой группы (СТГ) широкое распространение получили фосфорорганические кислоты, такие как ди-2-этилгексилфосфорная кислота (Д2ЭГФК) [4–6]. Однако применение Д2ЭГФК в качестве экстрагента для извлечения и разделения РЗЭ приводит к необходимости повышать кислотность вод-

ной фазы вплоть до 8–10 моль/л во избежание возникновения межфазных образований, ухудшающих расслаивание фаз [7–9]. Для снижения влияния кислотности на коэффициенты распределения РЗЭ и увеличения емкости Д2ЭГФК было предложено омыление, т.е. перевод кислоты в соль щелочного металла или аммония путем добавления соответствующего щелочного реагента. Согласно работе [10], при омылении Д2ЭГФК до 30% емкость экстрагента возрастает на 50%, а при омылении >40% наблюдаются проблемы при расслаивании фаз.

Также для экстракции иттрия и лантаноидов могут быть использованы соединения замещенного аммония, такие как третичные или четвертичные аммониевые соли, в частности нитрат метилтри-*n*-октиламмония (ТОМАН) [11, 12].

В целях совершенствования процессов разделения и концентрирования большой инте-

рес представляют системы, состоящие из смесей уже известных экстрагентов. Такие системы являются весьма перспективными, поскольку в них возможно увеличение коэффициентов распределения за счет возникновения синергетного эффекта [13–15]. Возможность увеличения эффективности разделения двух экстрагируемых соединений определяется различиями в стехиометрии и термодинамической устойчивости комплексов со смешанными лигандами [16]. Одной из особенностей синергетных смесей на основе солей четвертичных аммониевых оснований (ЧАО) является их способность экстрагировать РЗЭ из растворов с низким содержанием азотной кислоты [17–20]. Данная особенность позволяет использовать смеси экстрагентов на основе нитратов ЧАО для проектирования экономически рентабельных производств РЗЭ в РФ. Изучена экстракция РЗЭ смесями на основе ТОМАН и три-*n*-бутилфосфата [21, 22]. Для экстракции среднетяжелой группы РЗЭ предложено использовать экстрагент, полученный на основе ТОМАН и октановой кислоты [23]. В работе [24] показана возможность разделения лантаноидов смесями экстрагентов на основе нитрата три-*n*-октиламмония и Д2ЭГФК. В [25] показана принципиальная возможность разделения РЗЭ СТГ смесями экстрагентов ТОМАН–аммониевая соль Д2ЭГФК (АС-Д2ЭГФК), однако подробные исследования влияния синергетного эффекта на разделе-

ние РЗЭ этими смесями экстрагентов не были проведены.

Цель настоящей работы – определение синергетных свойств смесей ТОМАН–АС-Д2ЭГФК и их влияния на экстракционное разделение редкоземельных элементов среднетяжелой группы по линии Gd/Tb из нитратных растворов с низкой концентрацией азотной кислоты.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходными веществами служили оксиды РЗЭ среднетяжелой группы Sm_2O_3 , Gd_2O_3 , Tb_4O_7 , Dy_2O_3 квалификации “ч.”. В качестве экстрагентов использовали ТОМАН ($(\text{C}_8\text{H}_{17})_3\text{CH}_3\text{NNO}_3$, 99.8% в пересчете на сухой продукт), синтезированный на кафедре ТРЭН в РХТУ им. Д.И. Менделеева по оригинальной методике, и Д2ЭГФК ($(i\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{OH}$ техническая, содержащая 95% основного вещества), очищенную от примесей моно-2-этилфосфорной кислоты по методике [26]. Очищенная кислота содержала 2.8 моль/л Д2ЭГФК. Аммониевую соль Д2ЭГФК (АС-Д2ЭГФК) готовили из очищенной Д2ЭГФК по следующей методике: Д2ЭГФК смешивали с водным раствором аммиака, после разделения фаз органическую фазу титровали потенциометрически для установления концентрации аммонийной соли. Концентрация АС-Д2ЭГФК в фазе Д2ЭГФК составляла 57%. В качестве разбавителя для экстрагентов и их смесей использовали то-

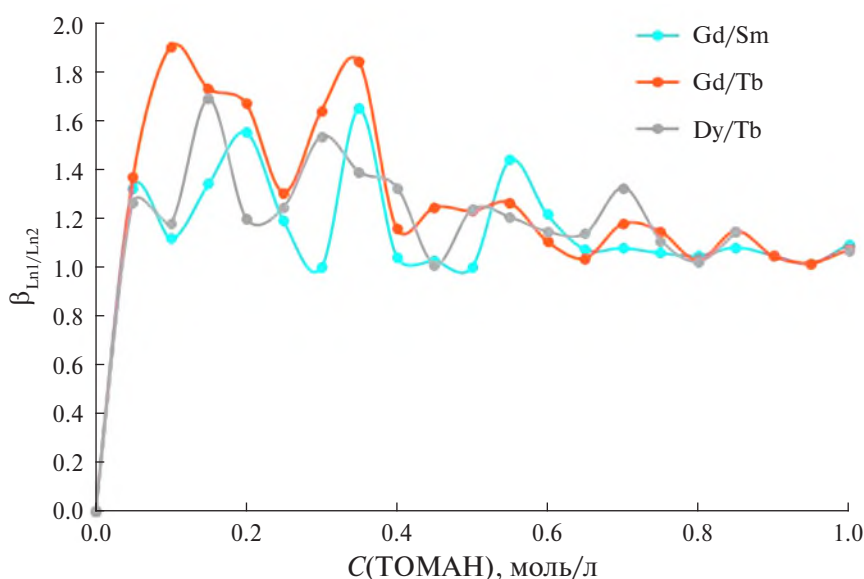


Рис. 1. Зависимости $\beta_{\text{Gd/Sm}}$, $\beta_{\text{Gd/Tb}}$, $\beta_{\text{Dy/Tb}}$ от концентрации ТОМАН в толуоле при экстракции из растворов, содержащих 0.1 моль/л $\Sigma\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$ и 0.05 моль/л HNO_3 .

луол квалификации “х. ч.”, в качестве сольватирующей добавки для повышения растворимости экстрактов РЗЭ — *n*-октанол (ОС, C₈H₁₇ОН) квалификации “х. ч.” и три-*n*-бутилфосфат (ТБФ, (C₄H₉O)₃PO) марки “ч.”. Экстракцию проводили из смешанных растворов, содержащих 10.28 ± ± 0.039 г/л Sm, 5.083 ± 0.024 г/л Gd, 2.594 ± ± 0.034 г/л Tb, 1.400 ± 0.009 г/л Dy и 0.05 моль/л HNO₃. Соотношение РЗЭ СТГ в нитратном растворе соответствовало их соотношению в усредненном монацитовом концентрате [27].

Для определения состава синергетных смесей для разделения по линии Gd/Tb применяли метод изомольярных серий. Смешанные и индивидуальные 1.0 М изомольярные растворы R₄NNO₃ и (RO)₂POO(H+NH₄) в толуоле готовили разбавлением 1.5–2.0 М растворов индивидуальных экстрагентов, приготовленных по точным навескам, в мерных колбах на 100 мл.

Экстракцию проводили при температуре 22 ± ± 2°С и соотношении О : В = 1 : 1. Концентрации ТОМАН и АС-Д2ЭГФК в 1.0 М изомольярных смесях в толуоле варьировали от 0.05 до 1.0 моль/л с шагом 0.05 моль/л.

Концентрацию РЗЭ в водной фазе определяли методом ИСП-МС на масс-спектрометре XSeries 2 с индуктивно связанной плазмой (Thermo Fisher Scientific, США). Измерения концентрации РЗЭ в водных фазах выполнены на оборудовании Центра коллективного пользования им. Д.И. Менделеева. Концентрацию в органической фазе определяли по разности концентраций в исходном и равновесном водных растворах.

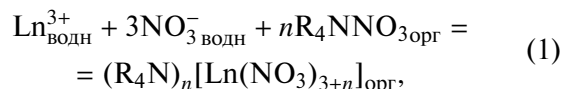
РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Разделение Sm(NO₃)₃, Gd(NO₃)₃, Tb(NO₃)₃, Dy(NO₃)₃ из смешанного раствора ТОМАН в толуоле

На рис. 1 представлены зависимости коэффициентов разделения (β_{Ln1/Ln2}) РЗЭ из смешанного раствора от концентрации ТОМАН в толуоле.

Представленные зависимости имеют ряд максимумов и носят общий ниспадающий характер с ростом концентрации ТОМАН. Экстракция нитратов РЗЭ из низкокислотных растворов ТОМАН сопровождается образованием в органической фазе нитратных анионных комплексов [Ln(NO₃)_{3+n}]^{−n} (n = 1–3), согласно [11], и может

быть записана следующим уравнением:



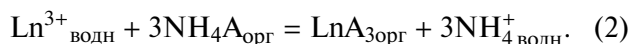
где R₄N — четвертичный аммониевый катион ТОМАН CH₃(C₈H₁₇)₃N⁺.

Различия в составе экстрагируемых соединений для разных элементов, обусловленные разным мольным соотношением Ln(NO₃)₃ : R₄NNO₃, могут являться основной причиной появления на кривых β_{Ln1/Ln2} = f(C_{ТОМАН}) максимумов. Для выбранной четверки РЗЭ лучшее разделение наблюдается по линии Gd/Tb, для которой β_{Gd/Tb} в максимумах имеют следующие значения: 1.91 (0.1 М ТОМАН), 1.84 (0.35 М ТОМАН), 1.27 (0.55 М ТОМАН) и 1.18 (0.7 М ТОМАН). Величина β_{Dy/Tb} снижается с ростом концентрации ТОМАН от 1.69 (0.15 М ТОМАН) до 1.33 (0.7 М ТОМАН). Наименьшие значения наблюдаются для пары Sm/Gd: от 1.65 (0.35 М ТОМАН) до 1.44 (0.55 М ТОМАН).

Разделение Sm(NO₃)₃, Gd(NO₃)₃, Tb(NO₃)₃, Dy(NO₃)₃ из смешанного раствора АС-Д2ЭГФК в толуоле

При экстракции нитратов РЗЭ из смешанного низкокислотного раствора АС-Д2ЭГФК в толуоле наблюдается образование в органической фазе плотных гелей при концентрации экстрагента 0.3 моль/л и выше. Область образования гелей в дальнейшем была исключена из рассмотрения разделения РЗЭ. На рис. 2 представлены зависимости коэффициентов разделения РЗЭ от концентрации АС-Д2ЭГФК в толуоле в области без образования гелей.

Экстракцию РЗЭ АС-Д2ЭГФК можно описать простым уравнением катионного обмена:



Для всех трех пар элементов наблюдается рост β_{Ln1/Ln2} с увеличением концентрации экстрагента. Максимальные значения β_{Ln1/Ln2} достигаются для пары Tb/Gd — от 2.01 (0.15 М АС-Д2ЭГФК) до 2.37 (0.25 М АС-Д2ЭГФК). Следует отметить большие коэффициенты разделения по линии Tb/Gd для аммониевой соли Д2ЭГФК по сравнению с ТОМАН в области устойчивости растворов экстрактов.

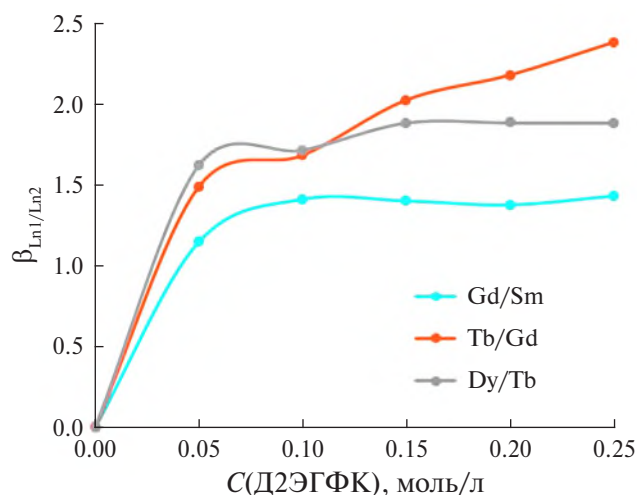


Рис. 2. Зависимости $\beta_{\text{Gd/Sm}}$, $\beta_{\text{Tb/Gd}}$, $\beta_{\text{Dy/Tb}}$ от концентрации АС-Д2ЭГФК в толуоле при экстракции из растворов, содержащих 0.1 моль/л $\Sigma\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$ и 0.05 моль/л HNO_3 , до образования геля.

Разделение $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Dy}(\text{NO}_3)_3$ из смешанного раствора смесями ТОМАН–АС-Д2ЭГФК в толуоле

Изученные 1.0 М изомолярные смеси ТОМАН–АС-Д2ЭГФК в толуоле проявляют синергетные свойства, однако органические экстракты неустойчивы в области концентраций АС-Д2ЭГФК в смесях >0.3 моль/л. Для количественной оценки синергетного эффекта применяют коэффициент, определяемый по уравнению:

$$S = \lg(D_{\text{смеси}}/(D_1 + D_2)), \quad (3)$$

где $D_{\text{смеси}}$ — экспериментально определенный коэффициент распределения РЗЭ при экстракции смесью экстрагентов, D_1 и D_2 — коэффициенты распределения РЗЭ при экстракции индивидуальными экстрагентами. При небольшом увеличении коэффициента распределения синергетный эффект оценивают по уравнению [28]:

$$S = D_{\text{эксп}}/(D_1 + D_2), \quad (4)$$

где $D_{\text{эксп}}$ — экспериментально определенный коэффициент распределения РЗЭ при экстракции смесью экстрагентов, D_1 и D_2 — коэффициенты распределения РЗЭ при экстракции индивидуальными экстрагентами. На рис. 3 представлены зависимости синергетного эффекта от состава смесей ТОМАН–АС-Д2ЭГФК в толуоле в области без образования гелей в органической фазе.

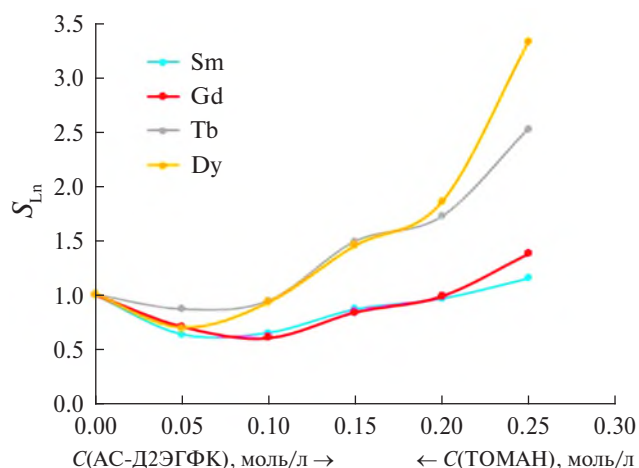


Рис. 3. Зависимости S_{Sm} , S_{Gd} , S_{Tb} и S_{Dy} от состава 1.0 М изомолярной смеси ТОМАН–АС-Д2ЭГФК в толуоле при экстракции из растворов, содержащих 0.1 моль/л $\Sigma\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$ и 0.05 моль/л HNO_3 , до образования геля.

Область синергетной экстракции простирается для Tb и Dy от состава 0.9 М ТОМАН–0.1 М АС-Д2ЭГФК до состава 0.75 М ТОМАН–0.25 М АС-Д2ЭГФК, а для Sm и Gd от состава 0.80 М ТОМАН–0.20 М АС-Д2ЭГФК и выше. Необходимо отметить, что для области концентраций АС-Д2ЭГФК в смеси >0.25 М синергетные эффекты растут для всех четырех элементов, в том числе и в области значительного гелеобразования. Значения S_{Ln} возрастают от 1500 в случае Sm и Gd для состава 0.55 М ТОМАН–0.45 М АС-Д2ЭГФК до 4500 в случае Tb для состава 0.50 М ТОМАН–0.50 М АС-Д2ЭГФК.

На рис. 4 представлены зависимости коэффициентов разделения пар РЗЭ от состава смесей ТОМАН–АС-Д2ЭГФК в толуоле, в том числе в области синергетной экстракции. Как следует из рис. 4, синергетные смеси характеризуются повышением коэффициентов разделения по сравнению с индивидуальными экстрагентами смеси, особенно по линии Tb/Gd.

Для основной пары разделяемых РЗЭ $\beta_{\text{Tb/Gd}}$ увеличился до 3.83 для состава 0.75 М ТОМАН–0.25 М АС-Д2ЭГФК по сравнению с $\beta_{\text{Tb/Gd}} = 2.37$ для 0.25 М АС-Д2ЭГФК и 1.11 для 0.75 М ТОМАН. Симбатный ход зависимостей $S_{\text{Ln}} = f(\text{состав смеси})$ и $\beta_{\text{Ln1/Ln2}} = f(\text{состав смеси})$, определенный для пары Tb/Gd (рис. 5), наблюдается в области как без гелеобразования, так и с гелеобразованием, а также для пар Dy/Tb и Sm/Gd.

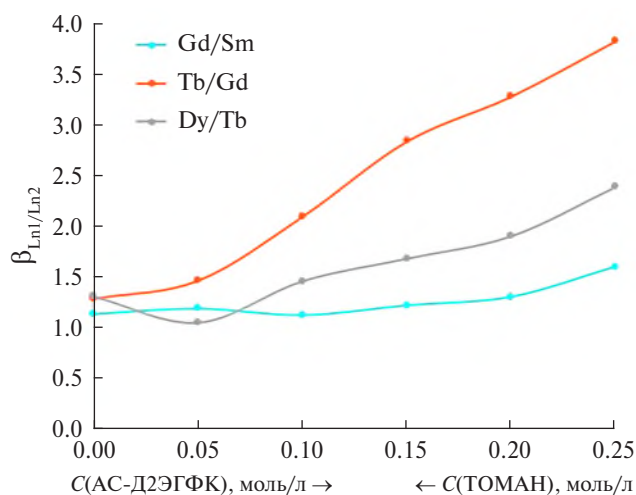


Рис. 4. Зависимости $\beta_{\text{Tb/Gd}}$, $\beta_{\text{Dy/Tb}}$, $\beta_{\text{Gd/Sm}}$ от состава 1.0 М изомольной смеси ТОМАН–АС–Д2ЭГФК в толуоле при экстракции из растворов, содержащих 0.1 моль/л $\Sigma\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$ и 0.05 моль/л HNO_3 , до образования геля.

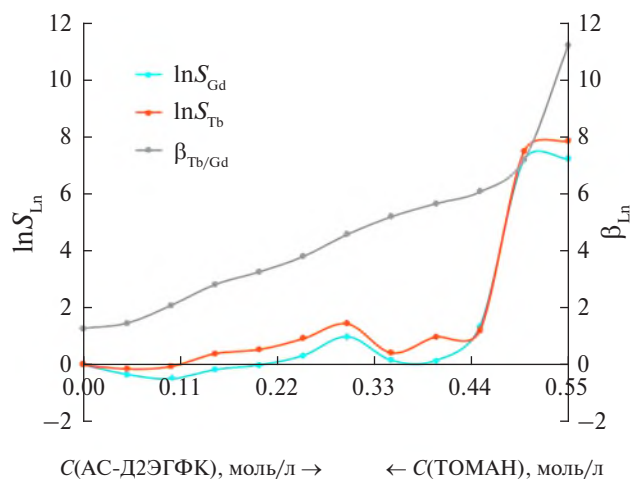
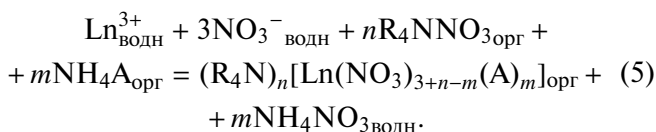


Рис. 5. Зависимости $\ln S_{\text{Gd}}$, $\ln S_{\text{Tb}}$ и $\beta_{\text{Tb/Gd}}$ от состава 1.0 М изомольных смесей ТОМАН–АС–Д2ЭГФК в толуоле при экстракции из растворов, содержащих 0.1 моль/л $\Sigma\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$ и 0.05 моль/л HNO_3 .

Эти данные подтверждают более высокую эффективность синергетных смесей ТОМАН–АС–Д2ЭГФК для разделения РЗЭ из низкокислотных нитратных растворов. Основной причиной повышения эффективности экстракции и селективности разделения РЗЭ синергетными смесями ТОМАН–АС–Д2ЭГФК является образование смешанных соединений между нитратом лантаноида и двумя экстрагентами смеси, установленное ранее для синергетной экстракции нитратов РЗЭ легкой группы смесями ТОМАН–ТБФ [22–24]. Такая экстракция может быть описана

следующим уравнением реакции:



Для более точного определения состава смешанных соединений $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$ с ТОМАН и АС–Д2ЭГФК необходимы дополнительные исследования.

Разделение $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Dy}(\text{NO}_3)_3$ из смешанного раствора ТОМАН, АС–Д2ЭГФК и их смесями в толуоле + 5 об. % н-октанола

Рассмотренные выше результаты по разделению РЗЭ по линии Tb/Gd синергетными смесями ТОМАН–АС–Д2ЭГФК в толуоле показали, что область устойчивости органических экстрактов в интервале изменения составов смесей от 1.0 М ТОМАН до 0.7 М ТОМАН–0.3 М АС–Д2ЭГФК достаточно узкая, это обусловлено низкой растворимостью гелей в органическом разбавителе – толуоле. Для повышения растворимости экстрактов РЗЭ с АС–Д2ЭГФК или со смесями ТОМАН–АС–Д2ЭГФК было предложено повысить сольватирующую способность органической фазы за счет введения солюбилизатора. В качестве последнего были использованы добавки ОС и ТБФ.

На рис. 6 представлена зависимость коэффициентов разделения РЗЭ от концентрации АС–Д2ЭГФК в толуоле + 5 об. % ОС. Добавка 5 об. % ОС привела к расширению области устойчивости экстрактов от 0.3 до 0.55 М АС–Д2ЭГФК, что явилось причиной повышения коэффициентов разделения для пары Tb/Gd до 4.64, для Dy/Tb до 2.21 и для Gd/Sm до 1.8 для 0.50 М раствора АС–Д2ЭГФК в толуоле + 5 об. % ОС.

Дополнительное введение ОС вплоть до 15 об. % не привело к дальнейшему расширению области устойчивости органической фазы, поэтому добавки ОС ограничили 5 об. %.

Аналогичный эффект наблюдался для 1.0 М изомольных смесей ТОМАН–АС–Д2ЭГФК в толуоле + 5 об. % ОС. Область гомогенных растворов также увеличилась до концентрации 0.55 М АС–Д2ЭГФК в 1.0 М смеси с ТОМАН. Повышение концентрации АС–Д2ЭГФК в смеси с ТОМАН привело к расширению области

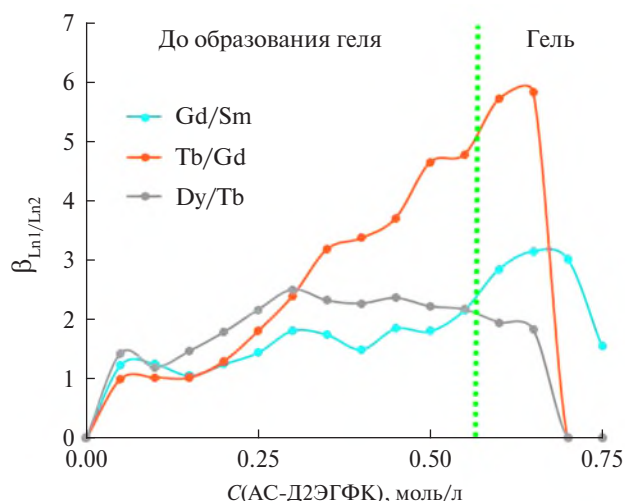


Рис. 6. Зависимости $\beta_{\text{Gd/Sm}}$, $\beta_{\text{Tb/Gd}}$, $\beta_{\text{Dy/Tb}}$ от концентрации АС-Д2ЭГФК в толуоле + 5 об. % ОС при экстракции из растворов, содержащих 0.1 моль/л $\Sigma\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$ и 0.1 моль/л HNO_3 .

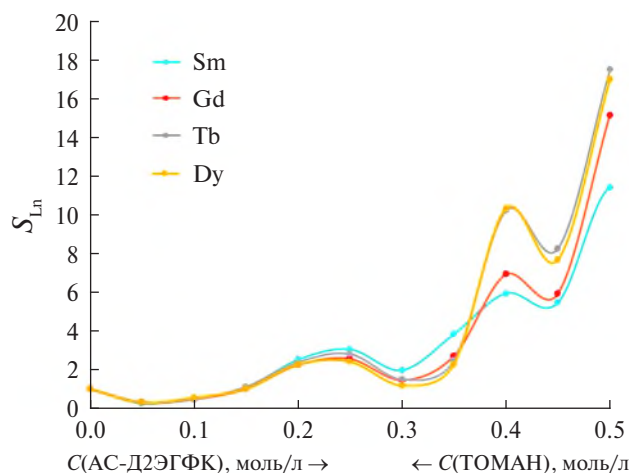


Рис. 7. Зависимости S_{Sm} , S_{Gd} , S_{Tb} , S_{Dy} от состава 1.0 М изомольярных смесей ТОМАН–АС-Д2ЭГФК в толуоле + 5 об. % ОС при экстракции из растворов, содержащих 0.1 моль/л $\Sigma\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$ и 0.1 моль/л HNO_3 , до образования геля.

синергетной экстракции до состава 0.45 М ТОМАН–0.55 М АС-Д2ЭГФК и росту синергетных эффектов (рис. 7).

На синергетных кривых в гомогенной области органической фазы наблюдаются три максимума для всех четырех РЗЭ в случае ТОМАН–АС-Д2ЭГФК следующих составов, М: 0.75–0.25, 0.6–0.4, 0.5–0.5. Максимальные значения S_{Ln} составили: для Tb – 17.5, Dy – 17.0. Gd – 15.2, Sm – 11.4.

Учитывая мольные отношения ТОМАН : АС-Д2ЭГФК в максимумах на синергетных кривых, равные 3 : 1, 3 : 2 и 1 : 1 или 3 : 3, можно предложить следующие составы экстрагируемых комплексов Sm, Gd, Tb и Dy: $(\text{R}_4\text{N})_3[\text{Ln}(\text{NO}_3)_5(\text{A})]$, $(\text{R}_4\text{N})_3[\text{Ln}(\text{NO}_3)_4(\text{A})_2]$ и $(\text{R}_4\text{N})_3[\text{Ln}(\text{NO}_3)_3(\text{A})_3]$ соответственно, где А – анион Д2ЭГФК состава $(i\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{O})_2\text{POO}^-$.

Другим эффектом повышения концентрации АС-Д2ЭГФК в 1.0 М смесях с ТОМАН является увеличение $\beta_{\text{Ln1/Ln2}}$: для $\beta_{\text{Tb/Gd}}$ – до 5.10, $\beta_{\text{Dy/Tb}}$ – 2.13, $\beta_{\text{Gd/Sm}}$ – 2.28 (состав 0.5 М ТОМАН–0.5 М АС-Д2ЭГФК).

Таким образом, введение сольватирующей добавки к малополярному толуолу приводит к расширению области устойчивости органических экстрактов без образования геля, что, в свою очередь, приводит к повышению синергетных эффектов и коэффициентов разделения ближайших пар РЗЭ за счет повышения содержания АС-Д2ЭГФК в синергетных смесях с ТОМАН.

Разделение $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Dy}(\text{NO}_3)_3$ из смешанного раствора ТОМАН, АС-Д2ЭГФК и их смесями в толуоле + 5 об. % ТБФ

Другой сольватирующей добавкой к растворам АС-Д2ЭГФК и 1.0 М смесям ТОМАН–АС-Д2ЭГФК в толуоле был выбран ТБФ. Для этих систем ТБФ может выступать и как солибилизирующая добавка, повышающая растворимость экстрагируемого комплекса в органической фазе, и как экстрагент, способный проявлять синергетные свойства в смесях с другими экстрагентами. В настоящей работе был прослежен суммарный эффект от добавления ТБФ к растворам в толуоле на коэффициенты разделения выбранных элементов. Добавление 5 об. % ТБФ к растворам АС-Д2ЭГФК в толуоле привело к расширению области устойчивости органических экстрактов с АС-Д2ЭГФК до ее концентрации 0.55 моль/л, как и в случае с ОС. Повышение концентрации ТБФ в толуольных растворах вплоть до 20 об. % не привело к дальнейшему расширению области гомогенных экстрактов. Аналогичные результаты были получены и для 1.0 М смесей ТОМАН–АС-Д2ЭГФК. Поэтому дальнейшие исследования были проведены на растворах с толуолом + 5 об. % ТБФ.

На рис. 8 представлены зависимости $\beta_{\text{Ln1/Ln2}}$ от концентрации АС-Д2ЭГФК в толуоле + 5 об. %

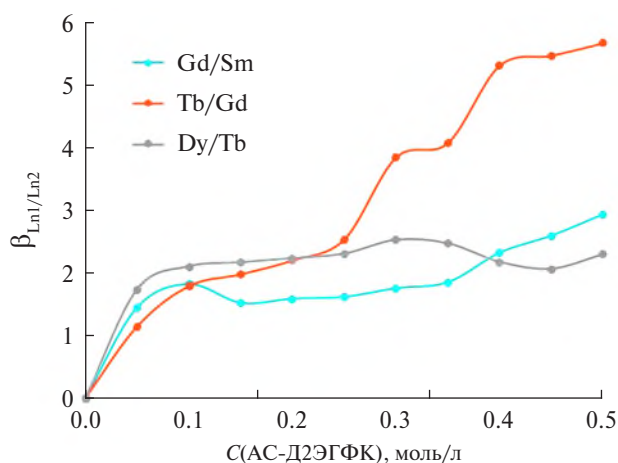


Рис. 8. Зависимости $\beta_{\text{Sm/Gd}}$, $\beta_{\text{Tb/Gd}}$, $\beta_{\text{Dy/Tb}}$ от концентрации АС-Д2ЭГФК в толуоле + 5 об. % ТБФ при экстракции из растворов, содержащих 0.1 моль/л $\Sigma\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$ и 0.1 моль/л HNO_3 .

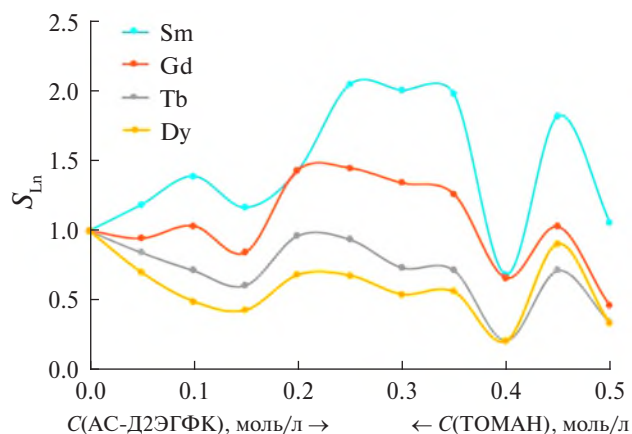


Рис. 9. Зависимости S_{Sm} , S_{Gd} , S_{Tb} , S_{Dy} от состава 1.0 М изомольярных смесей ТОМАН–АС-Д2ЭГФК в толуоле + 5 об. % ТБФ при экстракции из растворов, содержащих 0.1 моль/л $\Sigma\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$ и 0.1 моль/л HNO_3 , до образования геля.

ТБФ. Расширение области гомогенной экстракции и повышение концентрации АС-Д2ЭГФК до 0.5 моль/л приводит к росту $\beta_{\text{Tb/Gd}}$ от 2.37 до 5.66, $\beta_{\text{Dy/Tb}}$ от 1.88 до 2.29 и $\beta_{\text{Sm/Gd}}$ от 1.43 до 2.93, что также превышает аналогичные результаты для АС-Д2ЭГФК в толуоле + 5 об. % ОС.

При переходе к 1.0 М изомольярным смесям ТОМАН–АС-Д2ЭГФК в толуоле + 5 об. % ТБФ синергетная экстракция наблюдается только для Sm и Gd с максимумами синергетного эффекта, не превышающими 2.05 (рис. 9).

Для Tb и Dy во всей области гомогенных органических растворов наблюдается антагонисти-

ческий эффект, величины $S_{\text{Ln}} < 1$, хотя и сохраняются максимумы на антисинергетных кривых для тех же составов, что и максимумы синергетных эффектов для Sm и Gd. Полученные данные свидетельствуют о подавлении ТБФ синергетного эффекта смесей ТОМАН–АС-Д2ЭГФК за счет взаимодействия ТБФ прежде всего с ТОМАН с образованием прочного моносольвата ТОМАН–ТБФ [16]. Этот эффект отличает влияние ОС на синергетную экстракцию РЗЭ смесями ТОМАН–АС-Д2ЭГФК от ТБФ.

На рис. 10 представлены зависимости $\beta_{\text{Ln1/Ln2}}$ от состава смесей ТОМАН–АС-Д2ЭГФК в толуоле + 5 об. % ТБФ.

По сравнению с аналогичными системами в толуоле наблюдается повышение коэффициентов разделения трех изученных пар РЗЭ, в том числе в области содержания АС-Д2ЭГФК от 0.3 до 0.5 М в 1.0 М смесях с ТОМАН. Однако по сравнению с добавкой 5 об. % ОС наблюдается снижение $\beta_{\text{Tb/Gd}}$ с 5.1 для ОС до 4.13 для ТБФ.

Таким образом, введение ТБФ в органическую фазу расширяет область гомогенных экстрактов до содержания 0.55 М АС-Д2ЭГФК в смеси с ТОМАН, повышает коэффициенты разделения по линии Tb/Gd по сравнению с толуольными растворами смесей, но снижает $\beta_{\text{Tb/Gd}}$ по сравнению с добавками ОС.

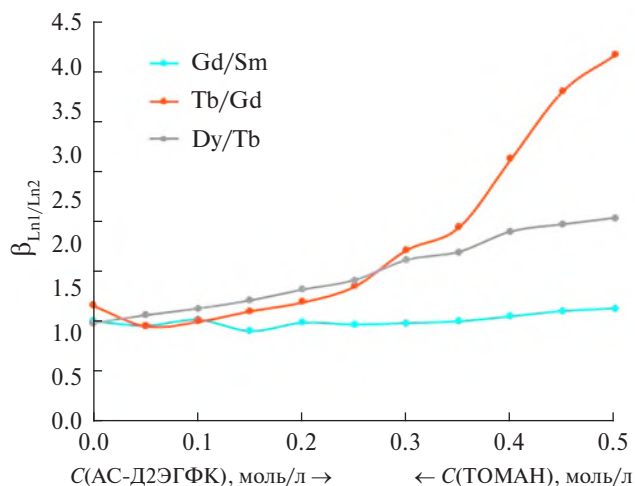


Рис. 10. Зависимости $\beta_{\text{Gd/Sm}}$, $\beta_{\text{Tb/Gd}}$, $\beta_{\text{Dy/Tb}}$ от состава 1.0 М изомольярных смесей ТОМАН–АС-Д2ЭГФК в толуоле + 5 об. % ТБФ при экстракции из растворов, содержащих 0.1 моль/л $\Sigma\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$ и 0.1 моль/л HNO_3 , до образования геля.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования экстракционного разделения среднетяжелой группы на среднюю и тяжелую группы методом изомольярных серий из нитратных низкокислотных растворов, содержащих нитраты самария, гадолиния, тербия и диспрозия, показали высокую эффективность синергетных смесей АС–Д2ЭГФК–ТОМАН в толуоле для группового разделения по линии Tb/Gd.

Из полученных экспериментальных данных видно, что, как и в случае экстракции индивидуальной АС–Д2ЭГФК, растворы экстрактов в толуоле неустойчивы (выделяется вторая органическая фаза) при повышении концентрации АС–Д2ЭГФК >0.3 моль/л. Однако и в области устойчивости растворов смесей АС–Д2ЭГФК–ТОМАН в толуоле наблюдаются высокие коэффициенты разделения по линии Gd/Tb. Область синергетной экстракции Sm, Gd, Tb, Dy простирается от состава 0.1 М АС–Д2ЭГФК–0.9 М ТОМАН до 0.55 М АС–Д2ЭГФК–0.45 ТОМАН. Максимальный $\beta_{\text{Tb/Gd}} = 3.83$ для состава 0.25 М АС–Д2ЭГФК–0.75 М ТОМАН.

Установлено, что добавки 5 об. % ОС смешивают область образования геля с 0.3 М АС–Д2ЭГФК до 0.55 М АС–Д2ЭГФК. Область синергетной экстракции Sm, Gd, Tb, Dy простирается от состава 0.1 М АС–Д2ЭГФК–0.9 М ТОМАН до 0.6 М АС–Д2ЭГФК–0.4 ТОМАН. Показано, что $\beta_{\text{Tb/Gd}}$ коррелирует с величиной S_{Ln} и возрастает с ростом содержания АС–Д2ЭГФК в смеси. Максимальный $\beta_{\text{Tb/Gd}} = 5.10$ наблюдается для состава 0.5 М АС–Д2ЭГФК–0.5 М ТОМАН.

Установлено, что добавки 5 об. % ТБФ смешивают область образования геля с 0.3 М АС–Д2ЭГФК до 0.55 М АС–Д2ЭГФК. Область синергетной экстракции Sm, Gd, Tb, Dy простирается от состава 0.05 М АС–Д2ЭГФК–0.95 М ТОМАН до 0.5 М АС–Д2ЭГФК–0.5 ТОМАН. Показано, что $\beta_{\text{Tb/Gd}}$ коррелирует с величиной S_{Ln} и возрастает с ростом содержания АС–Д2ЭГФК в смеси. Максимальный $\beta_{\text{Tb/Gd}} = 4.14$ наблюдается для состава 0.5 М АС–Д2ЭГФК–0.5 М ТОМАН.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Проведение физико-химического анализа финансировалось за счет средств государственно-контракта № 13.ЦКП.21.0009. Никаких дополнительных грантов на проведение или руковод-

ство данным конкретным исследованием получено не было.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы сообщают об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Heyder P.N., Gabriel M.D.F., Guilherme M.D.F. et al. // Sep. Purif. Technol. 2022. V. 282. P. 120064. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.120064>
2. Поляков Е.Г., Нечаев А.В., Смирнов А.В. Металлургия редкоземельных металлов / М.: Металлургиздат, 2018. 732 с.
3. Ganguli R., Cook D.R. // MRS Energy Sustainability. 2018. V. 5. P. 1. <https://doi.org/10.1557/mre.2018.7>
4. Sato T. // Hydrometallurgy. 1989. V. 22. P. 121. [https://doi.org/10.1016/0304-386X\(89\)90045-5](https://doi.org/10.1016/0304-386X(89)90045-5)
5. Zhang Y., Gu F., Su Z. et al. // Metals. 2020. V. 10. P. 841. <https://doi.org/10.3390/met10060841>
6. Wang L., Long Z., Huang X. et al. // Hydrometallurgy. 2010. V. 101. P. 41. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2009.11.017>
7. Song N., Liao W., Tong S. et al. // Chin. J. Anal. Chem. 2009. V. 37. P. 1663.
8. Юртов Е.В., Мурашова Н.М., Даценко А.М. // Журн. неорган. химии. 2006. Т. 51. № 4. С. 728. <https://doi.org/10.1134/S0036023606040280>
9. Масленникова Л.С., Мищенко М.В., Синегрибова О.А. // Успехи в химии и химической технологии. 2016. Т. 30. № 6. С. 46.
10. Li L. // Inner Mongolia Science and Technology Press. 2011. P. 194.
11. Михайличенко А.И., Михлин Е.Б., Патрикеев Ю.Б. Редкоземельные металлы / М.: Металлургия, 1987. 232 с.
12. Степанов С.И., Чекмарев А.М. Экстракция редких металлов солями четвертичных аммониевых оснований / М.: ИздАТ, 2004. 347 с.
13. Егорова Н.С., Белова В.В., Вошкин А.А. и др. // Журн. неорган. химии. 2005. Т. 50. № 11. С. 1902.
14. Туранова А.Н., Карандашев В.К., Артюшин О.И. и др. // Журн. неорган. химии. 2023. Т. 68. № 5. С. 664. <https://doi.org/10.31857/S0044457X22602139>
15. Somayeh D., Sina S., Fereshteh R. et al. // Sep. Purif. Technol. 2021. V. 279. P. 119797. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.119797>
16. Холькин А.И., Вошкин А.А., Белова В.В. и др. // Разделение и концентрирование в аналитической химии. Матер. Междунар. симп., посвященного юбилею акад. Ю.А. Золотова. Краснодар, 2002. С. 121.

17. *Stepanov S.I., Hoa N.T., Chekmarev A.M. et al.* // Dokl. Chem. 2021. V. 496. P. 32.
<https://doi.org/10.1134/S0012500821020051>
18. *Stepanov S.I., Hoa N.T.Y., Boyarintseva E.V. et al.* // Molecules. 2022. V. 27. P. 557.
<https://doi.org/10.3390/molecules27020557>
19. *Нгуен Тхи Иен Хоа, Горячева А.А., Степанов С.И.* // Успехи в химии и химической технологии. 2019. Т. 33. № 9. С. 19.
20. *Нгуен Тхи Иен Хоа, Гавриченко Н.В., Степанов С.И.* // Успехи в химии и химической технологии. 2019. Т. 33. № 9. С. 71.
21. *Valkov A.V., Khmelevskaya N.D.* // News High. Educ. Institutions. Chem. Chem. Technol. 2018. V. 61. P. 55.
22. *Стариков Д.Г., Лунькова М.А., Степанов С.И.* // Успехи в химии и химической технологии. 2015. Т. 29. № 6. С. 43.
23. *Kozhevnikova A.V., Zinov'eva I.V., Milevskii N.A. et al.* // J. Mol. Liq. 2023. V. 390. P. 123073.
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2023.123073>
24. *Belova V.V., Petyaeva M.M., Tsareva J.V. et al.* // Hydrometallurgy. 2021. V. 199. P. 105526.
<https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2020.105526>
25. *Королева Е.О., Бояринцева Е.В., Степанов С.И.* // Проблемы науки. Химия, химическая технология и экология: Сб. матер. Всерос. науч.-техн. конф. Новомосковск. Тула: Аквариус, 2022. С. 272.
26. *Дедов В.Б., Калиниченко Б.С., Трухляев П.С. и др.* // Препринт Института атомной энергии им. И.В. Курчатова. М., 1977. 24 с.
27. *Степанов С.И., Чеkmарев А.М.* Разделение редкоземельных элементов / М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2016. 136 с.
28. *Синегрибова О.А.* Экстракция в технологии редких металлов / М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2014. 112 с.

SEPARATION OF RARE EARTH ELEMENTS OF MEDIUM-HEAVY GROUP BY SYNERGISTIC MIXTURES OF METHYLTRI-*n*-OCTYLAMMONIUM NITRATE AND AMMONIUM SALT OF DI-2-ETHYLHEXYLPHOSPHORIC ACID

E. O. Koroleva^a, *, E. V. Boyarintseva^a, S. I. Stepanov^a

^a *Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, 125047 Russia*

*e-mail: koroleva.elena.olegovna@gmail.com

The separation of rare earth elements of the medium-heavy group along the Gd/Tb line by liquid extraction from low-acid nitrate solutions was studied. A synergistic mixture of methyltri-*n*-octylammonium nitrate and ammonium salt of di-2-ethylhexylphosphoric acid was used as an extractant. The area of synergistic extraction was determined using the isomolar series method. It has been shown that during extraction with a mixture of extractants and an individual ammonium salt of di-2-ethylhexylphosphoric acid, gel formation is observed at salt concentrations of more than 0.25 M. In the region of system stability, the maximum separation coefficient along the Gd/Tb line more than 3.8. To prevent gel formation, *n*-octanol and tri-*n*-butyl phosphate were used as a modifier.

Keywords: rare earth elements, samarium, gadolinium, terbium, dysprosium, liquid-liquid extraction, synergistic effect, methyltri-*n*-octylammonium nitrate, ammonium salt of di-2-ethylhexylphosphoric acid