

Научная статья
УДК 66.06
doi:10.37614/2949-1215.2025.16.4.001

ЭКСТРАКЦИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ МОНО-2-ЭТИЛГЕКСИЛОВЫМ ЭФИРОМ 2-ЭТИЛГЕКСИЛФОСФОНОВОЙ КИСЛОТЫ

**Татьяна Ивановна Аристова¹, Елена Олеговна Королева², Елена Алексеевна Скуратова³,
Алексей Викторович Терешенков⁴, Никита Александрович Салаватов⁵,
Ольга Викторовна Юрасова⁶, Сергей Илларионович Степанов⁷**

^{1–6}Акционерное общество «Государственный научно-исследовательский и проектный институт
редкометаллической промышленности «Гиредмет»» имени Н. П. Сажина. Москва, Россия
^{1, 2, 7}Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
«Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева» Москва, Россия

¹tar02@bk.ru

²koroleva.elena.olegovna@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-0527-1358>

³EASkuratova@rosatom.ru

⁴AViTerehenkov@rosatom.ru

⁵NASalavatov@rosatom.ru

⁶OYYurasova@rosatom.ru

⁷chao_step@mail.ru

Аннотация

В работе изучена экстракция редкоземельных элементов моно-2-этилгексильным эфиром 2-этилгексилфосфоновой кислоты из хлоридных и нитратных сред. Показано, что наибольшие коэффициенты распределения наблюдаются при pH ≥ 1 в исходной водной фазе. Установлено время достижения экстракционного равновесия. Приведена изотерма экстракции. Изучена экстракция из смешанных растворов в области далекой от насыщения. Показана принципиальная возможность разделения РЗЭ на среднюю и тяжелую группы с $\beta_{\text{ТБ/СД}} = 20,5$.

Ключевые слова:

экстракция, редкоземельные элементы, моно-2-этилгексильный эфир 2-этилгексилфосфоновой кислоты

Благодарности:

авторы статьи выражают благодарность ИАСЦ АО «Гиредмет» за проведение физико-химических анализов.

Для цитирования:

Аристова Т. И., Королева Е. О., Скуратова Е. А., Терешенков А. В., Салаватов Н. А., Юрасова О. В., Степанов С. И. Экстракция редкоземельных элементов моно-2-этилгексильным эфиром 2-этилгексилфосфоновой кислоты // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2025. Т. 16, № 4. С. 9–14. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.4.001.

Original article

LIQUID–LIQUID EXTRACTION OF RARE EARTH ELEMENTS WITH MONO-2-ETHYLHEXYL ETHER OF 2-ETHYLHEXYLPHOSPHONIC ACID

**Tatiana I. Aristova¹, Elena O. Koroleva², Elena A. Skuratova³, Alexey V. Tereshchenkov⁴, Nikita A. Salavatov⁵,
Olga V. Yurasova⁶, Sergey I. Stepanov⁷**

^{1–6}Sazhin Giredmet JSC, Moscow, Russia

^{1, 2, 7}Mendeleev University of Chemical Technology of Russia

¹tar02@bk.ru

²koroleva.elena.olegovna@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-0527-1358>

³EASkuratova@rosatom.ru

⁴AViTerehenkov@rosatom.ru

⁵NASalavatov@rosatom.ru

⁶OYYurasova@rosatom.ru

⁷chao_step@mail.ru

Abstract

The liquid–liquid extraction of rare earth elements with mono-2-ethylhexyl ether of 2-ethylhexylphosphonic acid from chloride and nitrate solutions has been studied. The highest distribution coefficients were achieved at pH ≥ 1 in the aqueous phase. The time required to reach extraction equilibrium was determined, and the liquid–liquid extraction isotherm was obtained. We demonstrated the possibility of separating rare earth elements into medium and heavy groups with a separation factor of $\beta_{\text{mediumheavy}} = 20.5$.

Keywords:

extraction, rare earth elements, mono-2-ethylhexyl ether of 2-ethylhexylphosphonic acid

Acknowledgments:

the authors express their gratitude to the Analytical Center of JSC "Giredmet" for conducting physicochemical analyses.

For citation:

Aristova T. I., Koroleva E. O., Skuratova E. A., Tereshchenkov A. V., Salavatov N. A., Yurasova O. V., Stepanov S. I. Extraction of rare earth elements with mono-2-ethylhexyl ether of 2-ethylhexylphosphonic acid // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2025. Vol. 16, No. 4. P. 9–14. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.4.001.

Введение

Получение индивидуальных редкоземельных элементов (РЗЭ) является актуальной проблемой современной науки и технологии. В настоящее время в России отсутствует производство по разделению среднетяжелой группы (СТГ) РЗЭ [1]. Однако получение индивидуальных элементов СТГ является необходимым для поддержания технологического суверенитета страны, поскольку эти элементы применяются для создания магнитов, люминофоров и лазеров [2].

Для разделения РЗЭ широкое распространение получил метод жидкостной экстракции. В основном среднетяжелую группу РЗЭ разделяют фосфорорганическими кислотами [3]. Перспективным экстрагентом является моно-2-этилгексилвый эфир 2-этилгексилфосфоновой кислоты (P507). P507 — это катионообменный экстрагент [4]. Одним из ключевых преимуществ использования P507 является его способность работать в растворах с умеренно кислым pH, что снижает коррозионную активность среды и минимизирует потребность в дополнительных стадиях — доведения растворов до нужной кислотности [5], в расходах на реактивы. P507 демонстрирует высокую селективность к трехвалентным ионам, таким как актиноиды и редкоземельные элементы [6]. В России РЗЭ чаще выделяют из нитратных сред, тогда как за рубежом, особенно в Китае, преимущественно используют хлоридные системы. Это связано с разными технологическими подходами [7, 8].

Цель настоящей работы — изучение химии экстракции редкоземельных элементов среднетяжелой группы моно-2-этилгексилвым эфиром 2-этилгексилфосфоновой кислоты из хлоридных и нитратных сред.

Результаты исследований

В качестве исходных веществ использовались оксиды РЗЭ «ХЧ». Экстрагент — моно-2-этилгексилвый эфир 2-этилгексилфосфоновой кислоты ($C_{16}H_{35}O_3P$) (коммерческое название — P507) с содержанием основного вещества не менее 98 %. В качестве разбавителя был использован керосин.

Концентрацию РЗЭ устанавливали комплексонометрическим титрованием с Трилоном Б. Многокомпонентные растворы РЗЭ анализировали в Испытательном аналитико-сертификационном центре АО «Гиредмет» (ИАСЦ АО «Гиредмет») методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой. Концентрацию P507 определяли методом потенциометрического титрования.

Все эксперименты были проведены при комнатной температуре (22 ± 2 °C). Согласно литературным данным концентрация экстрагента была выбрана равной 1М [8]. Соотношение фаз составляло О:В = 1:1.

В ходе исследования изучалось влияние кислотности среды на эффективность экстракции гадолиния из нитратных и хлоридных растворов P507. pH варьировали в диапазоне от 0 до 3. Установлено, что наибольший коэффициент распределения достигается при $pH \geq 1$ (рис. 1).

Аналогичные результаты были получены при экстракции из хлоридных сред. В дальнейших экспериментах поддерживалось $pH \geq 1$ (рис. 1).

При экстракции $Gd(NO_3)_3$ 1М P507 было установлено, что экстракционное равновесие достигается за 10 мин (рис. 2). Дальнейшее увеличение времени контакта фаз не приводит к значительному росту концентрации металла в органической фазе. Аналогичные результаты получены при экстракции гадолиния из хлоридных сред (рис. 2).

Экспериментально были получены изотермы экстракции $Gd(NO_3)_3$ 1 М P507 при $25 \pm 0,1$ °C (рис. 3).

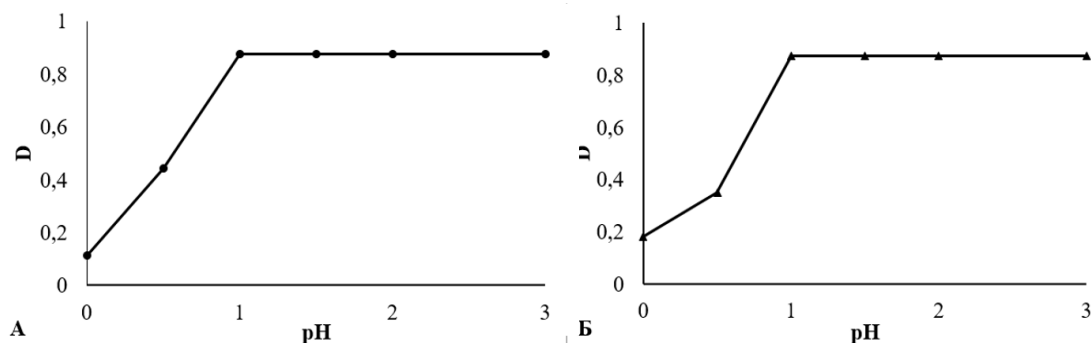


Рис. 1. Зависимость D_{Gd} от pH при экстракции 1 М P507: а — 0,1 М $GdCl_3$; б — 0,1 М $Gd(NO_3)_3$

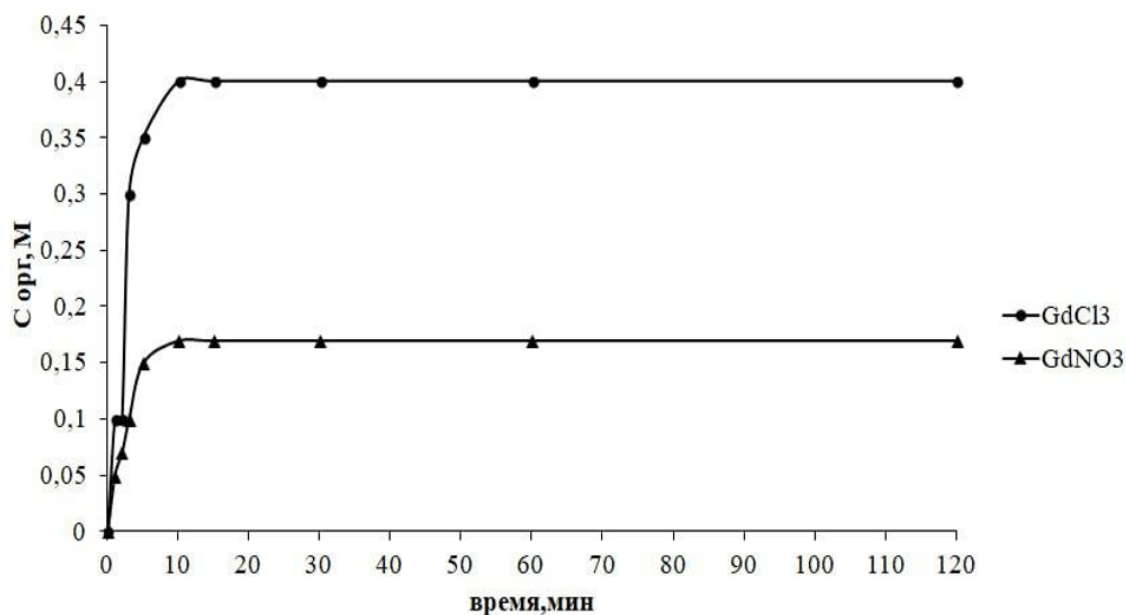


Рис. 2. График зависимости C_{Gd} в органической фазе от времени контакта фаз при экстракции $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$ и GdCl_3 1М P507

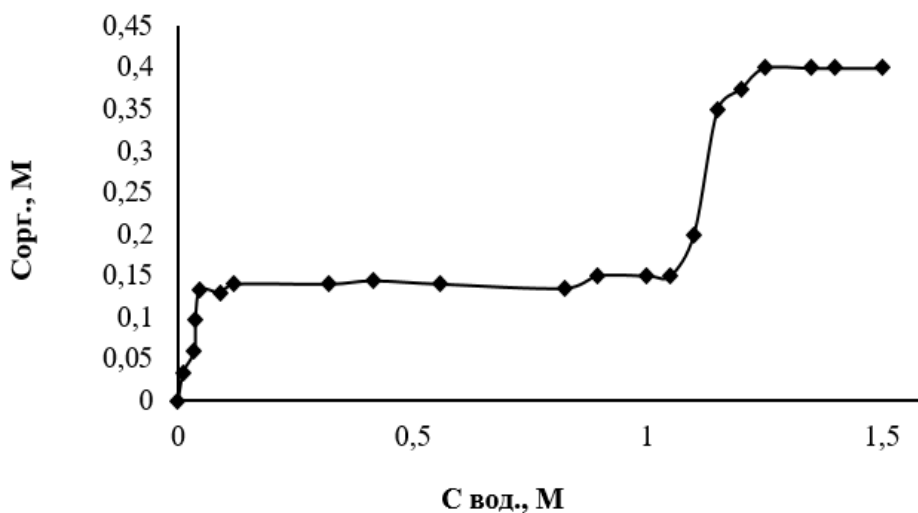
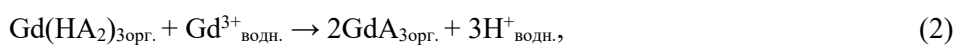


Рис. 3. Изотерма экстракции $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$ 1М P507

При концентрации $\text{Gd} > 1,0 \text{ М}$ наблюдается резкий рост концентрации металла в органической фазе, что может быть связано с изменением механизма экстракции за счет разрушения димеров: в области до 1 М экстракция протекает согласно уравнению (1), а при повышении концентрации металла согласно уравнению (2):



где А — $\text{C}_{16}\text{H}_{34}\text{O}_3\text{P}^-$.

Емкость экстрагента согласно изотерме экстракции составляет 0,41 М по гадолинию. Аналогичные результаты были получены при изучении емкости экстрагента методом насыщения. При экстракции из хлоридных сред емкость экстрагента снижается до 0,2 М по гадолинию.

При экстракции РЗЭ из смешанных растворов в области, далекой от насыщения, была получена зависимость коэффициента распределения от порядкового номера для всего ряда лантаноидов (от La до Lu) (рис. 4). Коэффициент распределения растет с увеличением атомного номера Z . Однако зависимость $\lg D$ от Z возрастает нелинейно, в следствие тетрадного эффекта кривая имеет сложный вид, и крутизна ее не одинакова на различных участках [9].

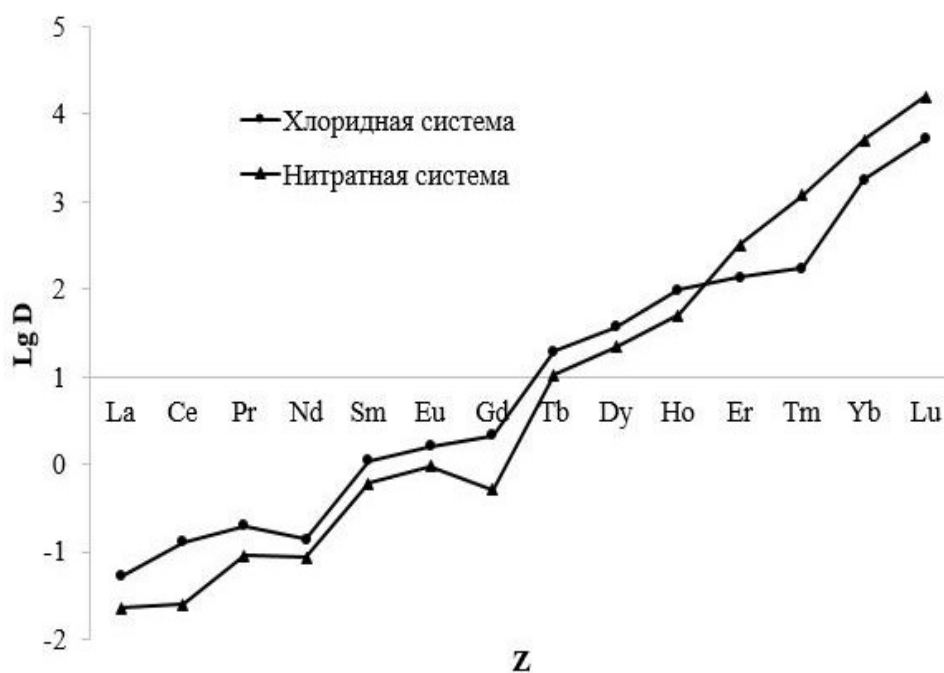


Рис. 4. Зависимость D_{Ln} от Z при экстракции РЗЭ 1М Р507 из нитратной и хлоридной сред

Показано, что большие коэффициенты распределения наблюдаются при экстракции из хлоридных сред, однако лучшие коэффициенты разделения наблюдаются при экстракции из нитратных сред. Так, между средней и тяжелой группой по линии Tb/Gd коэффициент разделения составляет 20,5 при экстракции из азотнокислых сред и 9,06 — для хлоридных сред.

Выводы

Исследована экстракция РЗЭ 1М Р507 в керосине из хлоридных или нитратных растворов. Установлено, что наиболее эффективно экстракция РЗЭ 1М Р507 в керосине протекает из растворов с $pH \geq 1$. Время достижения экстракционного равновесия для обеих сред составляет 10 мин. Экспериментально получены изотермы экстракции Gd 1М Р507 в керосине при $25 \pm 0,1$ °С. Показано, что при повышении концентрации гадолиния в водной фазе выше 1 М происходит смена механизма экстракции. Максимальная емкость экстрагента составляет 0,41 М при экстракции из нитратных сред и 0,2 М — при экстракции из хлоридных сред. Зависимость коэффициентов распределения от порядкового номера РЗЭ при экстракции 1 М Р507 как из хлоридных, так и из нитратных сред, носит возрастающий характер. Элементы тяжелой группы экстрагируются лучше, чем элементы легкой и средней групп. При экстракции из нитратных сред наблюдаются более высокие коэффициенты разделения, например, $\beta_{Tb/Gd} = 20,5$ при экстракции из нитратных сред, $\beta_{Tb/Gd} = 9,06$ при экстракции из хлоридных сред.

Список источников

1. Юшина Т. И., Петров И. М., Гришаев С. И., Черный С. А. Обзор рынка РЗМ и технологий переработки редкоземельного сырья // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). 2015. № S1. С. 577–608.
2. Применение редких металлов: учеб. пос. / А. М. Чекмарев. М.: ПХТУ им. Д. И. Менделеева, 2013. 48 с.
3. Hidayah N. N., Abidin S. Z. The evolution of mineral processing in extraction of rare earth elements using liquid-liquid extraction: A review // Minerals Engineering. 2018. Vol. 121. P. 146–157. doi: 10.1016/j.mineng.2018.03.018
4. Синегрибова О. А. Экстракция в технологии редких металлов: учебное пособие. М.: ПХТУ им. Д. И. Менделеева, 2014. 112 с.
5. Zhu X., Li W., Xing B., Zhang Y. Extraction of scandium from red mud by acid leaching with CaF_2 and solvent extraction with P507 // Journal of Rare Earths. 2019. doi: 10.1016/j.jre.2019.12.001
6. Chowta S., Mohapatra P. K., Tomar B. S., Michael K. M., Manchanda V. K. Pre-Concentration of Americium (III) from Low Acid Solutions Using an Emulsion Liquid Membrane Containing PC-88A as the Carrier Extractant // SESTEC-2008. Mumbai: B.A.R.C., 2008.
7. Семенов А. А. Получение Nd_2O_3 экстракционным разделением редкоземельного концентрата, выделенного из фосфогипса / А. А. Семенов, А. М. Абрамов, Ю. Б. Соболев // Неорганические материалы. 2016. Т. 52, № 2. С. 272–276. doi: 10.7868/S0002337X16020135.
8. Fu N., Sui Z., Tanaka M. Equilibrium analysis of solvent extraction of yttrium (III) and europium (III) from hydrochloric acid with P507 // Transactions of Nonferrous Metals Society of China. 2011. Vol. 21, № 9. P. 2093–2098. doi:10.1016/s1003-6326(11)60978-3
9. Михайличенко А. И., Михлин Е. Б., Патрикеев Ю. Б. Редкоземельные металлы. М.: Металлургия, 1987. 228 с.

References

1. Yushina T. I., Petrov I. M., Grishaev S. I., Chernyy S. A. Obzor rynka RZM i tekhnologiy pererabotki redkozemel'nogo syr'ya [Review of the REM Market and Technologies for Processing Rare Earth Raw Materials]. *Gornyy informatsionno-analiticheskiy byulleten' (nauchno-tekhnicheskiy zhurnal) [Mining Informational and Analytical Bulletin (Scientific and Technical Journal)]*, 2015, No. S1, pp. 577–608. (In Russ.).
2. Chekmarev A. M. *Primenenie redkikh metallov [Application of Rare Metals]*. Moscow, Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, 2013, 48 p. (In Russ.).
3. Hidayah N. N., Abidin S. Z. The evolution of mineral processing in extraction of rare earth elements using liquid-liquid extraction: A review. *Minerals Engineering*, 2018, Vol. 121, pp. 146–157. doi: 10.1016/j.mineng.2018.03.018
4. Sinigribova O. A. *Ekstraktsiya v tekhnologii redkikh metallov [Solvent Extraction in Rare Metal Technology]*. Moscow, Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, 2014, 112 p. (In Russ.).
5. Zhu X., Li W., Xing B., Zhang Y. Extraction of scandium from red mud by acid leaching with CaF_2 and solvent extraction with P507. *Journal of Rare Earths*, 2019. doi: 10.1016/j.jre.2019.12.001
6. Chowta S., Mohapatra P.K., Tomar B.S., Michael K.M., Manchanda V.K. Pre-Concentration of Americium (III) from Low Acid Solutions Using an Emulsion Liquid Membrane Containing PC-88A as the Carrier Extractant. *SESTEC-2008*. Mumbai, B.A.R.C., 2008.
7. Semenov A. A., Abramov A. M., Sobol' Yu.B. Poluchenie Nd_2O_3 ekstraktsionnym razdeleniem redkozemel'nogo kontsentrata, vydelenno iz fosfogipsa [Production of Nd_2O_3 by Solvent Extraction of Rare Earth Concentrate Recovered from Phosphogypsum]. *Neorganicheskie materialy [Inorganic Materials]*, 2016, Vol. 52, No. 2, pp. 272–276. doi:10.7868/S0002337X16020135. (In Russ.).
8. Fu N., Sui Z., Tanaka M. Equilibrium analysis of solvent extraction of yttrium (III) and europium (III) from hydrochloric acid with P507. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2011, Vol. 21, No. 9, pp. 2093–2098. doi: 10.1016/s1003-6326(11)60978-3
9. Mikhailichenko A. I., Mikhlin E. B., Patrikeev Yu. B. Redkozemel'nye metally [Rare earth metals]. Moscow, Metallurgiya, 1987. 228 p. (In Russ.).

Информация об авторах

Т. И. Аристова — студент, стажер-исследователь;

Е. О. Королева — аспирант, младший научный сотрудник;

Е. А. Скуратова — младший научный сотрудник;

А. В. Терешенков — научный сотрудник;

Н. А. Салаватов — кандидат химических наук, руководитель направления;

О. В. Юрасова — кандидат технических наук, начальник лаборатории;

С. И. Степанов — доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой.

Information about the authors

T. I. Aristova — Student, Research Intern;

E. O. Koroleva — PhD Student, Junior Researcher;

E. A. Skuratova — Junior Researcher;

A. V. Tereshchenkov — Researcher;

N. A. Salavatov — Ph.D. (Chemistry), Head of Research Direction;

O. V. Yurasova — PhD (Engineering), Head of the Laboratory;

S. I. Stepanov — Dr.Sc. (Chemistry), Professor, Head of Department of Rare Elements and Nanomaterials, D. Mendeleev University of Chemical Technology.

Статья поступила в редакцию 14.06.2025; одобрена после рецензирования 25.08.2025; принята к публикации 27.08.2025.

The article was submitted 14.06.2025; approved after reviewing 25.08.2025; accepted for publication 27.08.2025.