

Научная статья  
УДК 542.61  
doi:10.37614/2949-1215.2025.16.4.011

## РАЗДЕЛЕНИЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ СРЕДНЕТЯЖЕЛОЙ ГРУППЫ ИЗ НИЗКОКИСЛОТНЫХ НИТРАТНЫХ РАСТВОРОВ СИНЕРГЕТНЫМИ СМЕСЯМИ ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТ С НИТРАТОМ МЕТИЛТРИОКТИЛАММОНИЯ

**Елена Олеговна Королева<sup>1</sup>, Екатерина Валерьевна Бояринцева<sup>2</sup>, Сергей Илларионович Степанов<sup>3</sup>**

<sup>1–3</sup>Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева, Москва, Россия

<sup>1</sup>koroleva.elena.olegovna@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-0527-1358>

<sup>2</sup>boyarin\_zavlab@mail.ru

<sup>3</sup>chao\_step@mail.ru

### Аннотация

Изучена экстракция редкоземельных элементов среднетяжелой группы смесями фосфорорганических кислот с нитратом метилтриоктиламмония. Определены области синергетной экстракции и величина синергетного эффекта для смесей АС-Суанех 272 – ТОМАН, АС-Д2ЭГФК – ТОМАН, АС-РС88А – ТОМАН. Показана принципиальная возможность разделения РЗЭ по линии Tb/Gd смесью 0,45 М АС-Д2ЭГФК – 0,05 М ТОМАН с коэффициентом разделения 2,7.

### Ключевые слова:

гадолиний, тербий, жидкостная экстракция, фосфорорганические кислоты, нитрат метилтриоктиламмония

### Финансирование:

работа выполнена при поддержке «Приоритета – 2030».

### Для цитирования:

Королева Е. О., Бояринцева Е. В., Степанов С. И. Разделение редкоземельных элементов среднетяжелой группы из низкокислотных нитратных растворов синергетными смесями фосфорорганических кислот с нитратом метилтриоктиламмония // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2025. Т. 16, № 4. С. 68–71. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.4.011.

Original article

## SEPARATION OF RARE EARTH ELEMENTS OF THE MEDIUM-HEAVY GROUP FROM LOW-ACID NITRATE SOLUTIONS BY SYNERGISTIC MIXTURES OF ORGANOPHOSPHORUS ACIDS AND METHYLTRIOCTYLAMMONIUM NITRATE

**Elena O. Koroleva<sup>1</sup>, Ekaterina V. Boyarintseva<sup>2</sup>, Sergey I. Stepanov<sup>3</sup>**

<sup>1–3</sup>Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

<sup>1</sup>koroleva.elena.olegovna@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-0527-1358>

<sup>2</sup>boyarin\_zavlab@mail.ru

<sup>3</sup>chao\_step@mail.ru

### Abstract

Extraction of medium-heavy rare earth elements by mixtures of organophosphorus acids with methyltrioctylammonium nitrate was studied. The areas of synergistic extraction and quantity of the synergistic effect were determined for mixtures of AS-Cyanex 272 – TOMAN, AS-D2EHPA – TOMAN, AS-PC88A – TOMAN. The fundamental possibility of REE separation along the Tb/Gd line by a mixture of 0.45 M AC-D2EHPA – 0.05 M TOMAN with a separation factor of 2.7 was shown.

### Keywords:

gadolinium, terbium, liquid-liquid extraction, organophosphorus acids, methyltrioctylammonium nitrate

### Funding:

the work was carried out with the support of the Priority-2030.

### For citation:

Koroleva E. O., Boyarintseva E. V., Stepanov S. I. Separation of rare earth elements of the medium-heavy group from low-acid nitrate solutions by synergistic mixtures of organophosphorus acids and methyltrioctylammonium nitrate // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2025. Vol. 16, No. 4. P. 68–71. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.4.011.

### Введение

В настоящее время разделения редкоземельных элементов (РЗЭ) является ключевой задачей развития редкометалльной промышленности [1]. Одним из наиболее экономически эффективных методов разделения и концентрирования РЗЭ является жидкостная экстракция. Для разделения

среднетяжелой группы (СТГ) РЗЭ большое распространение получили фосфорорганические кислоты (ФОК): ди-2-этилгексилфосфорная кислота (Д2ЭГФК), бис(2,4,4-триметилпентил)фосфиновая кислота (Cyanex272), а также моно-2-этилгексильный эфир 2-этилгексилфосфоновой кислоты (PC-88A) [2–4].

В последние годы возрос интерес к синергетным смесям для экстракции редкоземельных элементов. Большой интерес представляют смеси ФОК с четвертичными аммониевыми солями (ЧАС), в частности, нитратом метилтриоктиламмония (ТОМАН). Фосфорорганические кислоты действуют как катионообменные экстрагенты, образуя устойчивые комплексы с РЗЭ. Введение ЧАС приводит к возникновению синергетного эффекта, что позволяет значительно увеличить коэффициенты распределения и разделения близких по свойствам редкоземельных элементов [5, 6]. Кроме того, добавка ТОМАН позволяет проводить экстракцию из менее кислых растворов, что снижает расход азотной кислоты и увеличивает срок службы оборудования.

Целью настоящей работы явилось исследование экстракционного разделения редкоземельных элементов среднетяжелой группы из низкокислотных нитратных растворов синергетными смесями фосфорорганических кислот с нитратом метилтриоктиламмония.

### Результаты исследований

В настоящей работе использовали РЗЭ среднетяжелой группы ( $Gd_2O_3$ ,  $Tb_4O_7$ ) квалификации «Ч». В качестве экстрагентов использовали индивидуальные соединения — нитрат метилтри-*n*-октиламмония (ТОМАН) общей формулой:  $(C_8H_{17})_3CH_3NNO_3$  чистотой ~ 99 % в пересчете на сухой продукт, синтезированный на кафедре ТРЭН в РХТУ им. Д. И. Менделеева по оригинальной методике, ди-2-этилгексилфосфорную кислоту (Д2ЭГФК) —  $(i-C_8H_{17}O)_2P(O)OH$ , моно-2-этилгексильный эфир 2-этилгексилфосфоновой кислоты (PC-88A) —  $(C_{16}H_{34}O)PO_2H$  и бис(2,4,4-триметилпентил)фосфиновая кислота (Cyanex272) —  $C_{14}H_{32}P(O)OH$ . Д2ЭГФК предварительно очищали [7]. Аммониевые соли (АС) ФОК готовили контактированием экстрагентов с водным раствором аммиака. В качестве разбавителя для экстрагентов использовали УВР с добавлением высокомолекулярных спиртов.

Экстракцию проводили при температуре  $22 \pm 2$  °C и О:В = 1:1. Концентрацию экстрагентов варьировали от 0,05 М до 1 М. Концентрацию РЗЭ в индивидуальных водных растворах определяли комплексонометрическим титрованием с Трилоном Б, в смешанных растворах — методом ИСП-МС на масс-спектрометре с индуктивно связанной плазмой марки XSeries 2 (Thermo Fisher Scientific, США) в Центре коллективного пользования РХТУ им. Д. И. Менделеева.

Для определения состава синергетных смесей для разделения по линии Gd/Tb был использован метод изомольных серий. В соответствии с этим методом была изучена экстракция РЗЭ растворами индивидуальных экстрагентов и их смесей различного состава (рис. 1).

Показано, что тербий извлекается в органическую фазу эффективнее, чем гадолиний. С ростом концентрации АС-Cyanex 272 увеличивается коэффициент распределения как для гадолиния, так и для тербия. Аналогичные данные были получены и при экстракции РЗЭ смесями АС-Д2ЭГФК – ТОМАН и АС-PC88A – ТОМАН.

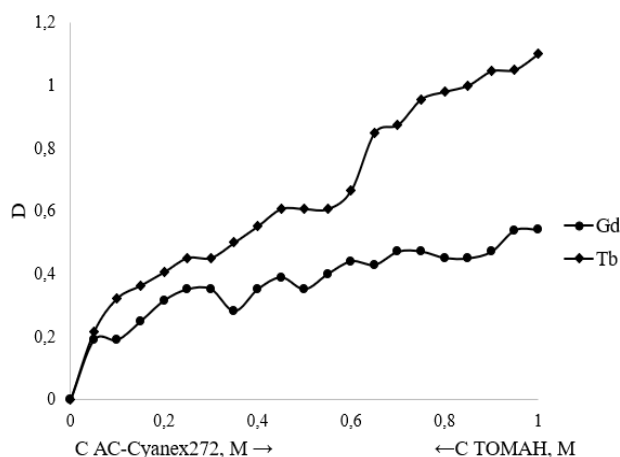
На основе полученных данных были рассчитаны величина и положение синергетных эффектов (рис. 2).

Установлены следующие области синергетной экстракции: для тербия — от 0,05 М АС-Cyanex 272 – 0,95 М ТОМАН до 0,5 М АС-Cyanex 272 – 0,5 М ТОМАН ( $S_{max} = 1,78$ ) и 0,65 М АС-Cyanex 272 – 0,35 М ТОМАН ( $S_{max} = 1,35$ ). При экстракции АС-Cyanex 272 – ТОМАН для гадолиния наблюдается антагонистический эффект во всей области изменения составов экстрагента.

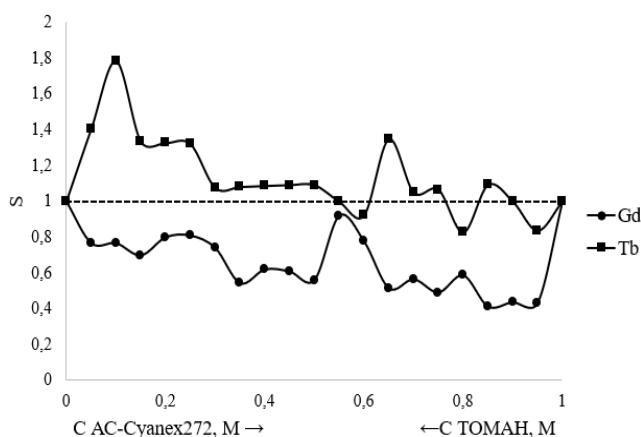
Аналогичные эксперименты были проведены для смесей экстрагентов АС-Д2ЭГФК – ТОМАН и АС-PC-88A – ТОМАН. Установлено, что области синергетной экстракции: для гадолиния — 0,4 М АС-Д2ЭГФК – 0,1 М ТОМАН ( $S_{max} = 1,08$ ), для тербия — 0,45 М АС-Д2ЭГФК – 0,05 М ТОМАН ( $S_{max} = 1,19$ ). При экстракции смесями ТОМАН – АС-PC-88a наблюдается антагонистический эффект во всей области изменения составов смеси как для Gd, так и для Tb.

Была изучена экстракция РЗЭ из смешанных нитратных растворов синергетными смесями экстрагентов. В органическую фазу лучше экстрагируется элемент тяжелой группы (Tb). При экстракции смесью 0,9 М ТОМАН – 0,1 М АС-Cyanex 272 наибольший коэффициент разделения достигается

при мольном отношении  $Gd:Tb = 1:1$  и составляет  $\beta_{Tb/Gd} = 1,39$ . С ростом концентрации тербия коэффициенты разделения по линии  $Tb/Gd$  снижаются. При экстракции 0,4 М АС-Д2ЭГФК – 0,1 М ТОМАН  $\beta_{Tb/Gd} = 1,9$ , а при экстракции смесью 0,45 М АС-Д2ЭГФК – 0,05 М ТОМАН —  $\beta_{Tb/Gd} = 2,7$ .



**Рис. 1.** Зависимость  $D_{Gd}$ ,  $D_{Tb}$  от состава изомольных смесей ТОМАН — АС-Суанех272 при экстракции из растворов, содержащих 0,1 М  $Ln(NO_3)_3$ ,  $C(HNO_3) = 0,1$  М



**Рис. 2.** Зависимость  $S_{Gd}$ ,  $S_{Tb}$  от состава изомольных смесей ТОМАН – АС-Суанех272 при экстракции из растворов, содержащих 0,1 М  $Ln(NO_3)_3$ ,  $C(HNO_3) = 0,1$  М

## Выводы

Изучена экстракция гадолиния и тербия смесями экстрагентов: АС-Суанех 272 – ТОМАН, АС-Д2ЭГФК – ТОМАН, АС-РС88А – ТОМАН. Установлены области синергетной экстракции для различных смесей экстрагентов. Максимальный синергетный эффект наблюдается для смеси 0,1 М АС-Суанех 272 – 0,9 М ТОМАН ( $S_{max} = 1,78$ ). Исследовано разделение РЗЭ из смешанных нитратных низкокислотных растворов. Наибольший коэффициент разделения наблюдается при экстракции смесью 0,45 М АС-Д2ЭГФК – 0,05 М ТОМАН и составляет  $\beta_{Tb/Gd} = 2,7$ .

## Список источников

1. Balaram V. Rare earth elements: A review of applications, occurrence, exploration, analysis, recycling, and environmental impact // *Geoscience Frontiers*. 2019. V. 10, 4. P. 1285–1303. <https://doi.org/10.1016/j.gsf.2018.12.005>
2. Morais C. A., Ciminelli V. S. T. Process development for the recovery of high-grade lanthanum by solvent extraction // *Hydrometallurgy*. 2004. V. 73, 3–4. P. 237–244. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2003.10.008>
3. Mohammadi M., Forsberg K., Kloo L., et al. // Separation of Nd(III), Dy(III) and Y(III) by solvent extraction using D2EHPA and EHEHPA // *Hydrometallurgy*. 2015. V. 156. P. 215–224. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2015.05.004>
4. Wu D.; Zhang Q.; Bao B. Synergistic effects in extraction and separation of praseodymium(III) and neodymium(III) with 8-hydroxyquinoline in the presence of 2-ethylhexyl phosphonic acid mono-2-ethylhexyl ester // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2007. V. 46. P. 6320–6325. <https://doi.org/10.1021/ie070098r>
5. Belova V. V., Khol'kin A. I. The Use of Mixtures of Extractants for the Recovery and Separation of Rare Earth Elements // *Theor Found Chem Eng.* 2024. V. 58. P. 432–437. <https://doi.org/10.1134/S0040579524700714>
6. Королева Е. О., Бояринцева Е. В., Степанов С. И. Разделение РЗЭ среднетяжелой группы из нитратных растворов синергетными смесями нитрата метилтри-н-октиламмония и аммониевой соли ди-2-этилгексилфосфорной кислоты // Проблемы науки. Химия, химическая технология и экология: сб. мат-лов Всерос. науч.-технич. конф. Тула: Аквариус, 2022. С. 272–279.
7. Дедов В. Б., Калиниченко Б. С., Трухляев П. С. и др. Новый эффективный метод очистки ди-2-этилгексилового эфира ортофосфорной кислоты (Д2ЭГФК) // Препринт Института атомной энергии им. И. В. Курчатова. 1977. 24 с.

## References

1. Balaram V. Rare earth elements: A review of applications, occurrence, exploration, analysis, recycling, and environmental impact // *Geoscience Frontiers*. 2019. V. 10, 4. P. 1285–1303. <https://doi.org/10.1016/j.gsf.2018.12.005>
2. Morais C. A., Ciminelli V. S. T. Process development for the recovery of high-grade lanthanum by solvent extraction // *Hydrometallurgy*. 2004. V. 73, 3–4. P. 237–244. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2003.10.008>

3. Mohammadi M., Forsberg K., Kloo L. et al. // Separation of Nd(III), Dy(III) and Y(III) by solvent extraction using D2EHPA and EHEHPA // Hydrometallurgy. 2015. V. 156. P. 215–224. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2015.05.004>
4. Wu D.; Zhang Q.; Bao B. Synergistic effects in extraction and separation of praseodymium(III) and neodymium(III) with 8-hydroxyquinoline in the presence of 2-ethylhexyl phosphonic acid mono-2-ethylhexyl ester // Ind. Eng. Chem. Res. 2007. V. 46. P. 6320–6325. <https://doi.org/10.1021/ie070098r>
5. Belova V. V., Khol'kin A. I. The Use of Mixtures of Extractants for the Recovery and Separation of Rare Earth Elements // Theor Found Chem Eng. 2024. V. 58. P. 432–437. <https://doi.org/10.1134/S0040579524700714>
6. Koroleva E. O., Bojarinceva E. V., Stepanov S. I. Razdelenie RZE srednetjazheloj grupy iz nitratnyh rastvorov sinergetnymi smesjami nitrata metiltri-n-oktilammonija i ammonievoj soli di-2-jetilgeksilfosfornoj kisloty. [Separation of medium-heavy REE from nitrate solutions using synergistic mixtures of methyltri-n-octylammonium nitrate and ammonium salt of di-2-ethylhexylphosphoric acid]. *PROBLEMYNAUKI. HIMIJa, HIMIchESKAJa TEHNOLOGIJa I JeKOLOGIJa. Sbornik materialov Vserossijskoj nauchno-tehnicheskoy konferencii*. [PROBLEMS OF SCIENCE. CHEMISTRY, CHEMICAL TECHNOLOGY AND ECOLOGY. Collection of materials of the All-Russian scientific and technical conference]. Tula. 2022. Izdatel'stvo: Akvarius. P. 272–279. (In Russ.).
7. Dedov V. B., Kalinichenko B. S., Truhljaev P. S. et al. Novyj jeffektivnyj metod ochistki di-2-jetilgeksilovogo jefira ortofosfornoj kisloty (D2EGFK) [A new efficient method for purification of di-2-ethylhexyl ester of orthophosphoric acid (D2EHPA)]. *Preprint Instituta atomnoj jenerгии im. I. V. Kurchatova* [Preprint of the Kurchatov Institute of Atomic Energy]. 1977. 24 p. (In Russ.).

### **Информация об авторах**

**Е. О. Королева** — аспирант;

**Е. В. Бояринцева** — заведующий лабораторией;

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

### **Information about the authors**

**E. O. Koroleva** — Graduate Student;

**E. V. Boyarintseva** — Head of the laboratory;

**S. I. Stepanov** — Dr. Sc. (Chemistry), Head of the Department.

Статья поступила в редакцию 30.06.2025; одобрена после рецензирования 25.08.2025; принята к публикации 27.08.2025.  
The article was submitted 30.06.2025; approved after reviewing 25.08.2025; accepted for publication 27.08.2025.