

ЭКСТРАКЦИЯ ЛАНТАНОИДОВ ТЯЖЁЛОЙ ГРУППЫ СМЕСЯМИ БИНАРНЫХ ЭКСТРАГЕНТОВ И СОЛЬВАТИРУЮЩИХ РЕАГЕНТОВ

Калякин С.Н., Кузьмин В.И., Мулагалева М.А.

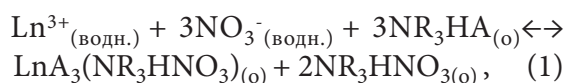
Институт химии и химической технологии СО РАН, г. Красноярск, Россия

snk@icct.ru

В настоящее время фосфорсодержащие катионообменные органические экстрагенты, в виду их наибольшей селективности, являются наиболее часто используемыми реагентами при разделении редкоземельных металлов (РЗМ) экстракционными методами [1]. Однако, их применение при выделении и очистке индивидуальных РЗМ связано с большими расходами реагентов (минеральных кислот и оснований) [2]. Добавление анионообменного экстрагента в смесь катионообменных экстрагентов позволяет изменить характер процесса с катионного обмена на извлечение нейтральной соли, создавая новые возможности для реэкстракции РЗМ и снижения расхода экстрагентов. Такой класс экстрагентов называется бинарными экстрагентами (БЭ) [3]. В представленной работе в качестве катионообменных органических реагентов использовались: 2-этилгексил-моно-2-этилгексил эфир фосфоновой кислоты (ЕНЕНРА) и ди-(2-этилгексил)фосфорная кислота ДЕНРА, а высокомолекулярный органический амин - в качестве анионообменного реагента. Лантаноиды тяжелой группы (Dy – Lu) склонны образовывать

осадки в органической фазе и характеризуются высокими коэффициентами распределения (D_{Ln}) [4]. Ранее нами установлено, что для повышения растворимости в органической фазе солей применяемых реагентов с РЗМ, в качестве эффективных сольватирующих добавок могут выступать нитраты алкиламинов [5-7].

Установлено, что для указанных выше БЭ процесс экстракции лантаноидов тяжелой группы из нитратных растворов может быть описан уравнением основной гетерогенной реакции:



где, NR_3HA – это бинарный экстрагент, NR_3 – TOA.

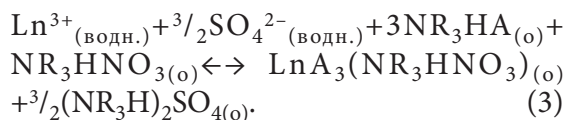
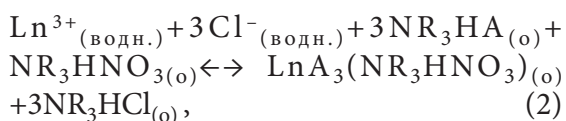
В соответствии с уравнением бинарной экстракции (1) введение в органическую фазу избытка соли органического амина должно сопровождаться уменьшением D_{Ln} . Поэтому, для повышения растворимости продуктов экстракции РЗЭ и уменьшения D_{Ln} необходимо обеспечить высокую концентрацию солей аминов в органической фазе. Нами

Таблица 1 – Растворимость солей аминов в толуоле при 20°C, моль/л

Амин	GDA	DOA	DOMA	TOA	TEOA
Нитрат	0.34	1.38	0.49	1.41	0.46
Хлорид	0.01	0.10	0.78	0.47	0.40

оценена растворимость неорганических солей промышленных аминных экстрагентов (GDA – гексадекан-1-амин, DOA – диоктиламин, ДОМА – диоктилметиламин, ТОА – триоктиламин, ТЕОА – тетраоктиламмоний) в типичных экстракционных разбавителях (таблица – 1).

Для БЭ также известно, что D_{Ln} зависит как от природы катиона, так и от природы аниона экстрагируемой неорганической соли, при этом хлоридные и сульфатные соли имеют меньшие D_{Ln} [4, 8]. Необходимо отметить, что в технологиях переработки некоторых видов РЗЭ сырья процесс получения концентратов РЗЭ проводится с использованием хлоридный или сульфатных сред [9, 10]. Установлено, что в широком диапазоне концентраций компонентов, экстракционные процессы могут быть описаны уравнениями основных гетерогенных реакций:



Пример изотерм совместной экстракции хлоридов лантаноидов тяжелой группы, БЭ в присутствии нитратов аминов, приведен на рисунке 1.

Рассчитанные значения концентрационных констант экстракции для реакций, соответствующих уравнениям 1–3, приведены в таблице – 2.

Установлено, что высокие концентрации лантаноидов тяжелой группы в органической фазе могут быть достигнуты для БЭ, полученных на основе RCOOH (каприновая кислота) и ЕНЕНРА и анионообменных экстрагентов – ТОА, DOA в присутствии сольватирующей добавки – нитратов ТОА, DOA (таблица – 3). При этом БЭ на основе RCOOH пригодны для группового выделения тяжелых лантаноидов. Экстрагенты на основе ЕНЕНРА эффективны для разделения тяжелых лантаноидов внутри группы. При этом селективность экстрагентов на основе DOA выше, чем ТОА.

Таблица 2 – Концентрационные константы бинарной экстракции хлоридов, сульфатов и нитратов лантаноидов тяжелой группы ($\lg K_{bex}$), разбавитель – толуол, pH 4.5, 20°C

БЭ соль	ТОА·DENPA, ТОА·HNO ₃			ТОА·ЕНЕНРА, ТОА·HNO ₃		
	Cl ⁻	SO ₄ ⁻²	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ⁻²	NO ₃ ⁻
Dy	2.63	-0.521	7.73	3.58	0.433	8.68
Ho	2.66	-0.492	7.76	3.61	0.462	8.71
Er	2.97	-0.186	8.06	3.92	0.768	9.02
Tm	3.12	-0.034	8.22	4.07	0.920	9.17
Yb	3.45	0.295	8.55	4.41	1.250	9.50
Lu	3.54	0.383	8.64	4.49	1.337	9.59
Y	2.73	-0.431	7.82	3.68	0.524	8.78

Таблица 3 – Селективность экстракции нитратов лантаноидов тяжёлой группы, $\beta_{Ln/Y}$

Экстрагент (разбавитель - толуол)	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
DOA·ЕНЕНРА 0.2 mol/l, DOA·HNO ₃ 0.4 mol/l	0.94	1.08	1.29	2.03	2.76	3.29
TOA·ЕНЕНРА 0.2 mol/l, TOA·HNO ₃ 0.4 mol/l	1.24	1.26	1.33	2.24	2.70	3.06
DOA·RCOOH 0.2 mol/l, DOA·HNO ₃ 0.4 mol/l	2.92	2.48	2.63	2.44	3.27	2.36

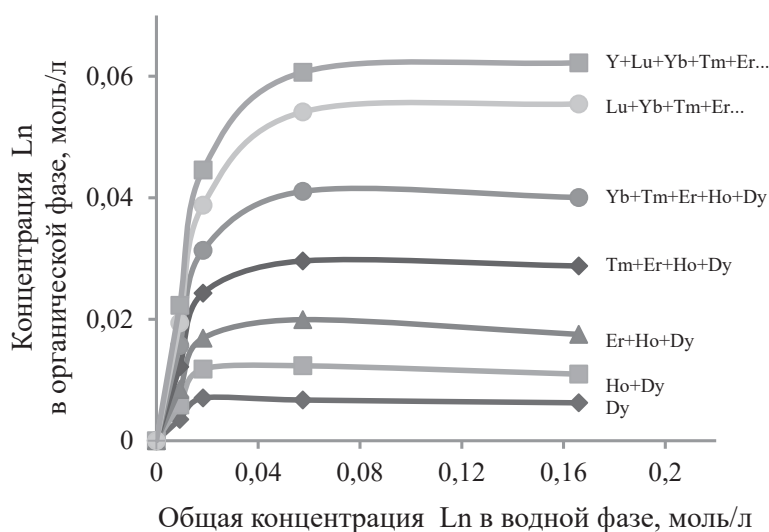


Рисунок – 1. Изотерма совместной экстракции хлоридов лантаноидов тяжёлой группы. Экстрагент состава: TOA·ЕНЕНРА 0.2 моль/л, TOA·HNO₃ 0.3 моль/л, разбавитель - толуол. Исходные концентрации металлов в водной фазе равны, pH 4.5, 20°C

Таким образом, исследованы физико-химические закономерности экстракции хлоридов, сульфатов, нитратов лантаноидов тяжелой группы при использовании БЭ на основе TOA·ЕНЕНРА, TOA·ДЕНРА, DOA·ЕНЕНРА, DOA·RCOOH и сольватирующих добавок TOA·HNO₃ либо DOA·HNO₃, соответственно. Предложены уравнения основных гетерогенных реакции, позволяющие описать экстракцию в широком диапазоне концентраций указанных компонентов. Измерены концентрационные константы бинарной экстракции хлоридов, сульфатов и нитратов лантаноидов тяжелой группы. Для бинарной экстракции солей РЗМ

разработаны способы численного расчета распределения ионов для систем, содержащих несколько катионов и анионов в водной фазе экстракционного каскада. Предложены составы БЭ, пригодные для группового выделения и получения индивидуальных лантаноидов тяжелой группы в противоточных экстракционных каскадах при значительном уменьшении расхода минеральных кислот и оснований (в качестве одной из разделяющих фаз применяется деионизованная вода), что соответствует перспективам перехода к экологически чистым, ресурсосберегающим гидрометаллургическим технологиям при разделении РЗЭ.

Список литературы

- 1 Li D., Bai Y., Sun X., Liu S. Advances in solvent extraction and separation of rare earths. Montreal, Canada: Canadian Institute of Mining Metallurgy and Petroleum. 2013. P. 367.
- 2 Liao C., Wu S., Cheng F., Wang S., Liu Y., Zhang B., Yan C. Clean separation technologies of rare earth resources in China // *Rare Earths*. 2013. V. 31, Iss. 4. P. 331-336.
- 3 Холькин А.И., Кузьмин В.И., Пашков Г.Л. Бинарная экстракция и перспективы ее применения. Изв. Сиб. отд. АН СССР. Сер. хим. наук. 1990. Вып. 5. С. 3-17.
- 4 Abreu R.D., Morais C.A. Study on separation of heavy rare earth elements by solvent extraction with organophosphorus acids and amine reagents // *Miner. Eng.* 2014. V. 61. P. 82-87.
- 5 Калякин С.Н., Кузьмин В.И., Мулагалева М.А. Разделение редкоземельных металлов в противоточных экстракционных каскадах с применением бинарных экстрагентов // *Цветные металлы*. 2022. № 6. С. 44-49.
- 6 Kalyakin S.N., Kuzmin V. I., Mulagaleeva M.A. Binary extraction of neodymium nitrate using 2-ethylhexylphosphonic acid 2-ethylhexyl mono ester and tri-n-octylamine // *Journal of Molecular Liquids*. 2019. V. 273. P. 45-49.
- 7 Калякин С.Н., Мулагалева М.А., Кузьмина А.А. Экстракция нитратов редкоземельных металлов смеси бинарных и нейтральных экстрагентов // *Journal of Siberian Federal University. Chemistry*. 2020. V. 13. № 3. С. 363-371.
- 8 Khaironie M. T, Masturah M., Meor Yusoff M .S., Salim N. A. Solvent extraction of light rare earth ions using D2EHPA from nitric acid and sulphuric acid solutions // *J. Adv. Mater. Res.* 2014. V. 970. P. 209-213.
- 9 Abhilash , Sh. Sinha , M. Kumar Sinha , B. Dhar Pandey. Extraction of lanthanum and cerium from Indian red mud // *International Journal of Mineral Processing*. 2014. V. 127. P. 70–73.
- 10 J. Soo Kim, B. N. Kumar, S. Radhika, M. Lakshmi Kantam, B. Ramachandra Reddy. Studies on selection of solvent extractant system for the separation of trivalent Sm, Gd, Dy and Y from chloride solutions // *International Journal of Mineral Processing*. 2012. V. 112–113. P. 37–42.

EXTRACTION OF HEAVY GROUP LANTHANIDES BY MIXTURES OF BINARY EXTRACTANTS AND SOLVATING REAGENTS

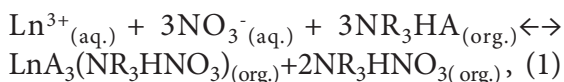
Kalyakin S.N., Kuzmin V.I., Mulagaleeva M.A.

Institute of Chemistry and Chemical Technology CO RAS, Krasnoyarsk, Russia
snk@icct.ru

Currently, phosphorus-containing cation-exchange organic extractants, due to their greatest selectivity, are the most commonly used reagents in the separation of rare earth metals (REM) by extraction methods [1]. However, their use in the isolation and purification of individual REM is associated with high costs of reagents (mineral acids and bases) [2]. The addition of a cation-exchange extractant to a mixture of cation-exchange extractants makes it possible to change the nature of the process from cation exchange to extraction of the neutral salt, creating new opportunities for re-extraction of REM and reducing the consumption of extractants. Such a class of extractants is called binary extractants (BE) [3]. In the presented work, the following cation exchange organic reagents were used: 2-ethylhexyl-mono-2-ethylhexyl ether of phosphonic acid (EHEHPA) and di-(2-ethylhexyl)phosphoric acid DEHPA, and high-molecular organic amine - as an anion exchange reagent. Heavy group lanthanides (Dy – Lu) tend to form precipitation in the organic phase and are characterized by high distribution coefficients (D_{Ln}) [4]. We have previously established that alkylamine nitrates can act as effective solvating additives to increase the solubility in the

organic phase of salts of reagents used with REM [5-7].

It is established that for the above-mentioned BE, the process of extraction of heavy group lanthanides from nitrate solutions can be described by the equation of the main heterogeneous reaction:



где, NR_3HA – this is a binary extractant, NR_3 – TOA.

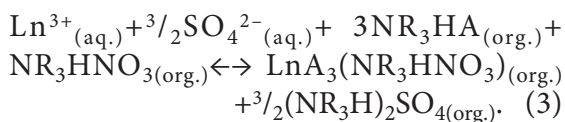
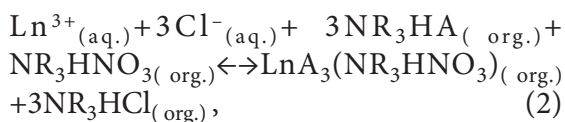
In accordance with the binary extraction equation (1), the introduction of an excess of organic amine salt into the organic phase should be accompanied by a decrease in D_{Ln} . Therefore, to increase the solubility of REE extraction products and reduce D_{Ln} , it is necessary to ensure a high concentration of amine salts in the organic phase. We evaluated the solubility of inorganic salts of industrial amine (GDA – hexadecane-1-amine, DOA – dioctylamine, DOMA – dioctylmethylamine, TOA – trioctylamine, TEOA – tetraoctylammonium) extractants in typical extraction diluents (Table – 1).

It is also known, that for binary extractant, D_{Ln} depends on both the nature of the cation and the nature of the

Table 1 – Solubility of amine salts in toluene at 20°C, mol/l

Amine	GDA	DOA	DOMA	TOA	TEOA
Nitrate	0.34	1.38	0.49	1.41	0.46
Chloride	0.01	0.10	0.78	0.47	0.40

anion of the extracted inorganic salt, at the same time chloride and sulfate salts have smaller D_{Ln} [4, 8]. It should be noted that in the processing technologies of some types of REE raw materials, the process of obtaining REE concentrates is carried out using chloride or sulfate media [9, 10]. It is established that in a wide range of component concentrations, extraction processes can be described by the equations of the main heterogeneous reactions:



An example of isotherms of joint extraction of heavy group lanthanide chlorides, BE in the presence of amine nitrates is shown in Figure 1.

The calculated values of the concentration constants of the extraction for reactions corresponding to equations 1–3 are given in Table – 2.

It has been found that high concentrations of heavy group lanthanides in the organic phase can be achieved for BE obtained on the basis of RCOOH (capric acid) and EHEHPA and anion-exchange extractants – TOA, DOA in the presence of a solvating additive - nitrates TOA, DOA (Table – 3). At the same time, BE based on RCOOH are suitable for the group isolation of heavy lanthanides EHEHPA - based extractants are effective for separating heavy lanthanides within a group. At the same time, the selectivity of extractants based on DOA is higher than TOA.

Thus, the physicochemical regularities of the extraction of chlorides, sulfates, and nitrates of heavy lanthanides were studied using BE based on TOA·EHEHPA, TOA·DEHPA, DOA·EHEHPA, DOA·RCOOH and solvating additives TOA·HNO₃ or DOA·HNO₃, respectively. The equations of the main heterogeneous reactions are proposed, which make it possible to describe extraction in a wide range of concentrations of the indicated components. Concentration constants of binary extraction of chlorides, sulfates and nitrates of heavy lanthanides were measured. For binary extraction of REM salts,

Table 2 – Concentration constants of binary extraction of chlorides, sulfates and nitrates of heavy lanthanides ($\lg K_{\text{bex}}$), diluent – toluene, pH 4.5, 20°C

БЭ соль	TOA·DEHPA, TOA·HNO ₃			TOA·EHEHPA, TOA·HNO ₃		
	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻
Dy	2.63	-0.521	7.73	3.58	0.433	8.68
Ho	2.66	-0.492	7.76	3.61	0.462	8.71
Er	2.97	-0.186	8.06	3.92	0.768	9.02
Tm	3.12	-0.034	8.22	4.07	0.920	9.17
Yb	3.45	0.295	8.55	4.41	1.250	9.50
Lu	3.54	0.383	8.64	4.49	1.337	9.59
Y	2.73	-0.431	7.82	3.68	0.524	8.78

Table 3 – Selectivity of extraction of heavy group lanthanide nitrates, $\beta_{Ln/Y}$

Extractant (diluent – toluene)	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
DOA·EHEHPA 0.2 mol/l, DOA·HNO ₃ 0.4 mol/l	0.94	1.08	1.29	2.03	2.76	3.29
TOA·EHEHPA 0.2 mol/l, TOA·HNO ₃ 0.4 mol/l	1.24	1.26	1.33	2.24	2.70	3.06
DOA·RCOOH 0.2 mol/l, DOA·HNO ₃ 0.4 mol/l	2.92	2.48	2.63	2.44	3.27	2.36

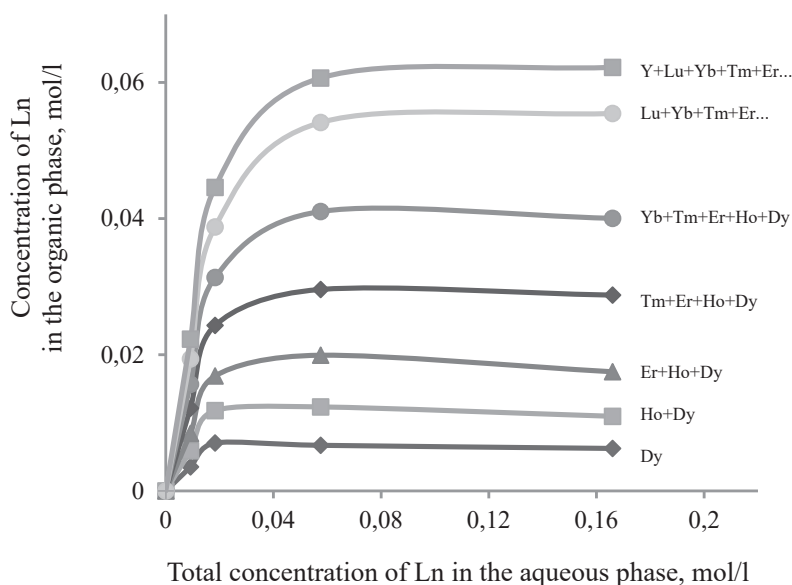


Figure 1 – Isotherm of joint extraction of heavy group lanthanide chlorides
 Extractant of the composition: TOA.DEHPA 0.2 mol/l, TOA.HNO₃ 0.3 mol/l, diluent - toluene. The initial concentrations of metals in the aqueous phase are equal, pH 4.5, 20°C

methods of numerical calculation have been developed of ion distribution for systems containing several cations and anions in the aqueous phase of the extraction cascade. BE compositions suitable for group isolation and production of individual heavy group lanthanides in countercurrent extraction cascades with a significant reduction in the consumption of mineral acids and bases (deionized water is used as one of the separating phases) are proposed, which corresponds to the prospects of transition

towards environmentally friendly, resource-saving hydrometallurgical technologies for the separation of REE.

Reference

- 1 Li D., Bai Y., Sun X., Liu S. Advances in solvent extraction and separation of rare earths. Montreal, Canada: Canadian Institute of Mining Metallurgy and Petroleum. 2013. P. 367.
- 2 Liao C., Wu S., Cheng F., Wang S., Liu Y., Zhang B., Yan C. Clean separation technologies of rare earth resources in China // *Rare Earths*. 2013. V. 31, Iss. 4. P. 331-336.
- 3 Khol'kin A. I., Kuzmin V. I., Pashkov G. L. Binary extraction and perspectives for its application // *Izv. Sib. Otdel. USSR Akademii Nauk. Ser. Khim. Nauki*. 1990. V. 5. P. 3-17 (in Russian).
- 4 Abreu R. D., Morais C. A. Study on separation of heavy rare earth elements by solvent extraction with organophosphorus acids and amine reagents // *Miner. Eng.* 2014. V. 61. P. 82-87.
- 5 Kalyakin S. N., Kuzmin V. I., Mulagaleeva M. A. Separation of rare earth metals in counter-current extraction cascades using binary extractants // *Non-ferrous metals*. 2022. № 6. P. 44-49.
- 6 Kalyakin S. N., Kuzmin V. I., Mulagaleeva M. A. Binary extraction of neodymium nitrate using 2-ethylhexylphosphonic acid 2-ethylhexyl mono ester and tri-n-octylamine // *Journal of Molecular Liquids*. 2019. V. 273. P. 45-49.
- 7 Kalyakin S. N., Mulagaleeva M. A., Kuzmina A. A. Extraction of rare earth metal nitrates by mixtures of binary and neutral extractants // *Journal of Siberian Federal University. Chemistry*. 2020. V. 13. № 3. P. 363-371.
- 8 Khaironie M. T, Masturah M., Meor Yusoff M. S., Salim N. A. Solvent extraction of light rare earth ions using D2EHPA from nitric acid and sulphuric acid solutions // *J. Adv. Mater. Res.* 2014. V. 970. P. 209-213.
- 9 Abhilash , Sh. Sinha , M. Kumar Sinha , B. Dhar Pandey. Extraction of lanthanum and cerium from Indian red mud // *International Journal of Mineral Processing*. 2014. V. 127. P. 70–73.
- 10 J. Soo Kim, B. N. Kumar, S. Radhika, M. Lakshmi Kantam, B. Ramachandra Reddy. Studies on selection of solvent extractant system for the separation of trivalent Sm, Gd, Dy and Y from chloride solutions // *International Journal of Mineral Processing*. 2012. V. 112–113. P. 37–42.