

ЭКСТРАКЦИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ИТТРИЕВОЙ ПОДГРУППЫ ЭКСТРАГЕНТОМ ALIQUAT 336

© О. В. Юрасова¹, Д. А. Самиева^{1*}, С. Н. Иванова²,
И. М. Ермоченков¹, С. А. Василенко¹

¹ Государственный научно-исследовательский и проектный институт
редкометаллической промышленности «Гиредмет»,
111524, г. Москва, ул. Электродная, д. 2

² Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева,
125047, г. Москва, Миусская пл., д. 9

* E-mail: dinara-samieva@mail.ru

Поступила в Редакцию 15 октября 2020 г.

После доработки 16 июля 2021 г.

Принята к публикации 16 июля 2021 г.

Изучена экстракция редкоземельных металлов техническим экстрагентом Aliquat 336, представляющим собой ионную жидкость на основе четвертичной аммониевой соли (триоктилметиламмоний хлорид). Исследования проведены с применением экстрагента в хлоридной и роданидной формах. Установлена лучшая экстрагируемость редкоземельных металлов при взаимодействии с экстрагентом в роданидной форме. Изучено распределение лютеция при экстракции 1 моль·л⁻¹ триоктилметиламмоний роданидом из хлоридно-роданидных растворов. Экстракция лантаноидов на примере лютеция описывается уравнением $Lu^{3+} + 3NCS^- + 3[RR'3N]^+NCS^- = \{(R_3R'N)_3^+ \cdot [Lu(NCS)_6]_3^-\}_{орг}$. Методом ИК-спектрии изучены водные растворы роданидов Lu^{3+} с различной концентрацией последнего. Сделано предположение, что независимо от содержания лютеция в растворе его связь с NCS^- осуществляется по изотиоцианатному типу — через атом азота. Определены коэффициенты распределения и рассчитаны факторы разделения при экстракции редкоземельных металлов триоктилметиламмоний роданидом. Установлено, что извлечение и разделение редкоземельных металлов осуществляется эффективнее для элементов тяжелой подгруппы. Иттрий в изученных условиях находится в подгруппе средних лантаноидов. Сделан вывод о возможности применения экстракционной системы 1 моль·л⁻¹ триоктилметиламмоний роданид– $LnCl_3$ – NH_4NCS – H_2O для выделения и разделения редкоземельных элементов иттриевой подгруппы.

Ключевые слова: четвертичные аммониевые основания; Aliquat 336; триоктилметиламмоний роданид; роданид аммония; жидкостная экстракция; лютеций; редкоземельные металлы

DOI: 10.31857/S0044461821070057

В последние годы ионные жидкости все чаще применяются в качестве экстрагентов для исследований редкоземельных металлов (РЗМ). К несомненным преимуществам ионных жидкостей относится очень низкое давление пара, что уменьшает риски загрязнения воздуха и возникновения пожара и позволяет отнести их практическое применение к зеленым технологиям [1]. Для использования ионных жидкостей в технологиях редкоземельного разделения они должны быть не только доступными и обладать низкой токсичностью, но и обеспечивать высокие факторы

разделения [2, 3]. Данным критериям соответствует экстрагент Aliquat 336, представляющий собой ионную жидкость на основе четвертичной аммониевой соли (с катионами четвертичного аммониевого основания и анионами хлора) [4, 5].

В работах [3, 6] исследовано извлечение РЗМ Aliquat 336, переведенным в нитратную форму. Предложена система для разделения Pr и Nd с использованием 0.6 моль·л⁻¹ экстрагента в ароматическом разбавителе [3]. Определены условия достижения фактора разделения 2.0 для пары Gd–Eu [6]. В работе

[7] изучена экстракция РЗМ среднетяжелой группы смесями экстрагентов трибутилфосфат и Aliquat 336 в нитратной форме. Полученные коэффициенты для элементов Gd/Eu, Gd/Tb, Dy/Tb составили 1.8, 1.9 и 2.6 соответственно.

В работе [8] была изучена экстракция Sm и Gd смесью экстрагентов триалкилбензиламмоний хлорида и трибутилфосфата из нитратных растворов. Повышению $\beta_{Sm/Gd}$ способствует увеличение концентрации соли четвертичного аммониевого основания в растворе трибутилфосфата, уменьшение pH раствора и концентрации высаливателя — NH_4NO_3 . Максимальное значение $\beta_{Sm/Gd}$ достигло 2.07. В исследованиях К. Ларсона [9] изучена экстракция РЗМ Aliquat 336 с применением хлоридно-роданидных растворов в присутствии $MgCl_2$. Средние значения факторов разделения для подгруппы тяжелых РЗМ (Er–Lu) составили 2.5, что вызывает интерес не только научный, но и практический, так как для большинства промышленных экстракционных процессов факторы разделения РЗМ на уровне 1.8–3 считаются достаточными.

Цель работы — изучение процесса экстракции редкоземельных элементов иттриевой подгруппы из хлоридно-роданидных сред с использованием коммерческого экстрагента Aliquat 336.

Экспериментальная часть

В работе использовались оксиды редкоземельных металлов (Y_2O_3 , La_2O_3 , CeO_2 , Nd_2O_3 , Sm_2O_3 , Eu_2O_3 , Gd_2O_3 , Tb_2O_3 , Dy_2O_3 , Ho_2O_3 , Er_2O_3 , Tm_2O_3 , Yb_2O_3 , Lu_2O_3) марки ч. (ООО «Центр Технологий Лантан»). Экстракцию РЗМ проводили с использованием Aliquat 336 (BASF Corp.) — технического экстрагента, который относится к классу четвертичных аммониевых оснований и содержит 88.4 мас% хлорида три-*n*-децилметиламмония и воду.

Для перевода Aliquat 336 в роданидную форму и получения триоктилметиламмоний роданида экстрагент насыщали водным раствором NH_4NCS (ч.д.а., ООО «Химпромторг») концентрацией ~ 400 г·л⁻¹. Остаточное содержание хлора определяли методами иодометрии и титрованием по Фольгарду* с применением железоаммонийных квасцов (ч.д.а., ООО «АО РЕАХИМ»). В качестве разбавителя экстрагента использовали уайт-спирит (ГОСТ 3134–78, ООО «Велтекс»). Содержание четвертичных аммониевых оснований в экстрагенте определяли потенциометри-

ческим титрованием с использованием ионселективного электрода. Концентрацию солей четвертичных аммониевых оснований в разбавленных растворах определяли по следующей методике:** аликвоту исследуемого экстрагента, содержащую 1–10 мг соли четвертичного аммониевого основания, растворяли в CCl_4 (х.ч., ООО «Химпромторг»), затем приводили в равновесие с 0.05 М раствором H_2SO_4 (х.ч., ООО «Русхим.ру»), содержащим 20 г·л⁻¹ $Co(NO_3)_2$ (ч., ООО «Русхим.ру») и 20 г·л⁻¹ NH_4NCS (ч.д.а., ООО «Химпромторг»), в соотношении 1:1; образующийся при этом в экстракте окрашенный комплекс кобальта фотометрировали при длине волны 620 нм при сравнении с водой. Анализ проводили на спектрофотометре Unico 1201 (UNICO). Для установления концентрации стандартных растворов использовали метод добавок, концентрацию в рабочих растворах определяли по градуировочному графику.

Исследования проводили на хлоридно-роданидных растворах, показатель pH которых составлял от 3.5 до 5.0. Содержание ионов РЗМ в водных растворах определяли методом комплексонометрического титрования.*** Элементный состав растворов определяли методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС) на приборе ICP-MSXseries (Thermo Scientific). Концентрацию NCS^- определяли методом Фольгарда.

Экстракционный процесс осуществляли путем перемешивания экстрагента с растворами РЗМ при соотношении фаз $V_o:V_b = 1:1$. После расслоения водной и органической фаз каждую из них анализировали на содержание РЗМ и NCS^- .

Для определения времени, необходимого для установления равновесия в системах, была изучена кинетика экстракции и реэкстракции лютеция. Экстракцию проводили путем насыщения экстрагента — 1 моль·л⁻¹ триоктилметиламмоний роданида солянокислым раствором лютеция концентрацией 0.25 моль·л⁻¹ на фоне высаливателя — NH_4NCS . Процесс реэкстракции исследовали путем химического взаимодействия насыщенного экстракта (1 моль·л⁻¹ триоктилметиламмоний роданид- $LnCl_3$), содержащего 0.22 моль·л⁻¹ лютеция, с реэкстрагирующим раствором — $H_2O_{дист}$ (дистиллятор GFL 2104). Время взаимодействия фаз в экспериментах составляло 15, 30, 60, 90, 120 и 180 с. После рассла-

** Методика разработана сотрудниками АО «Гиредмет» О. В. Юрасовой, Т. В. Федуловой, О. Ю. Сайкиной.

*** Артеменко А. И., Тикунова И. В., Малеванный В. А. Справочное руководство по химии: Справ. пособие. М.: Высш. шк., 1990. С. 188–190.

* Шатило С. А. Аналитическая химия. М.: Высш. шк., 1979. С. 275–277.

вания фаз каждую исследовали на содержание в ней лютеция.

Состав экстрагируемых редкоземельных комплексов определяли методом разбавления органической фазы инертным растворителем — уайт-спиритом. В данном варианте метода сольватное число (n) определяется как тангенс угла ($\text{tg}\alpha$) наклона зависимости логарифма коэффициента распределения ($\lg D$) от логарифма концентрации свободного экстрагента.

Концентрацию свободного экстрагента рассчитывали по уравнению

$$[\text{Aliquat 336}]_{\text{своб}} = [\text{Aliquat 336}]_{\text{исх}} - [\text{Ln}^{3+}]_{\text{орг.равн}}n, (1)$$

где $[\text{Aliquat 336}]_{\text{своб}}$ — свободная концентрация экстрагента, $[\text{Aliquat 336}]_{\text{исх}}$ — исходная концентрация экстрагента, $[\text{Ln}^{3+}]_{\text{орг.равн}}$ — равновесная концентрация металла в органической фазе, n — сольватное число. Данное уравнение может быть применено в условиях разбавленных растворов.

Исследования спектров выполнены на ИК-Фурье-спектрометре с приставкой нарушенного полного внутреннего отражения и дополнительным оборудованием Nicolet 380 (Thermo Fisher Scientific INC.). Распределение и разделение индивидуальных лантаноидов изучены при экстракции 1 моль·л⁻¹ триоктилметиламмоний роданидом в уайт-спирите. Исследования проведены в хлоридно-роданидных растворах на фоне 6 моль·л⁻¹ NH₄NCS, показатель pH равновесной водной фазы составлял 3.5. Изучена экстракция РЗМ триоктилметиламмоний роданидом двух групп лантаноидов, которые представляли собой: хлоридный раствор из смеси 8 соединений лантаноидов (La, Ce, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Y), входящих в подгруппы легких, средних и тяжелых РЗМ, и хлоридный раствор из смеси 9 соединений РЗМ (Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Y), входящих в подгруппы средних и тяжелых РЗМ. Исследования первой группы РЗМ выполнены на фоне 0.4 моль·л⁻¹ Sm, второй группы — на фоне 0.4 моль·л⁻¹ Ho. Концентрация каждого примесного редкоземельного металла составляла 0.04 моль·л⁻¹. Общее содержание РЗМ в исходном растворе первой смеси лантаноидов составляло 0.68 моль·л⁻¹, второй — 0.72 моль·л⁻¹. Эксперимент выполнен в условиях насыщения экстрагента.

Статистическую обработку результатов проводили с помощью программных пакетов MS Excel 2016 и Origin Pro 2016. В ходе многократных титриметрических измерений при доверительной вероятности 0.95 погрешности не превысили 2.8%. В некоторых случаях аналитические исследования осуществляли

однократно ввиду малых объемов рабочих растворов. Инструментальные погрешности в таких экспериментах составляли 1.7–3.1%.

Обсуждение результатов

В ходе изучения кинетики экстракции и реэкстракции лютеция (рис. 1) было установлено, что равновесие в каждой системе устанавливается через 60–90 с и дальнейшего изменения содержания Lu³⁺ в экстрагенте не наблюдается, что подтверждается выходом на плато линий графиков экстракции (кривая 1) и реэкстракции (кривая 2). Таким образом, время взаимодействия фаз в течение 3 мин является достаточным для достижения равновесия в экстракционной системе 1 моль·л⁻¹ триоктилметиламмоний роданид–LnCl₃–NH₄NCS–H₂O.

Равновесная концентрация NH₄NCS в хлоридно-роданидной системе составляла 3.5 моль·л⁻¹. Концентрацию исходных водных растворов лютеция изменяли в интервале 0.076–0.937 моль·л⁻¹.

С увеличением концентрации лютеция в водной фазе растет его содержание в органической фазе до некоторого предела, после которого концентрация в органической фазе не изменяется. Выход на плато на изотермах объясняется уменьшением содержания свободного экстрагента по мере его насыщения экстрагируемой солью. В хлоридно-роданидных растворах насыщение экстрагента происходит при содержании лютеция в равновесной органической фазе 0.21–0.22 моль·л⁻¹, в хлоридных — при 0.102 моль·л⁻¹.

В изученном интервале концентраций лютеция коэффициенты распределения металла в присутствии роданида аммония выше (рис. 2, кривая 1) по сравнению с хлоридной системой (кривая 2). Это может быть объяснено как образованием роданидных ком-

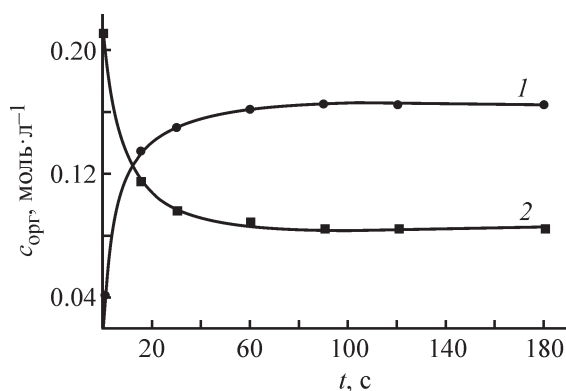


Рис. 1. Кинетика экстракции Lu³⁺ 1 моль·л⁻¹ триоктилметиламмоний роданидом в уайт-спирите (1), реэкстракции Lu³⁺ водой (2).

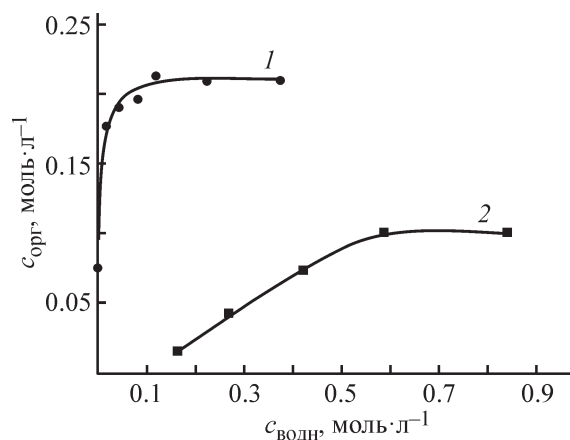


Рис. 2. Изотермы экстракции лютеция в хлоридно-роданидной системе 1 моль·л⁻¹ триоктилметиламмоний роданид–LnCl₃–NH₄NCS–H₂O (1), хлоридной системе 1 моль·л⁻¹ триоктилметиламмоний хлорид–LnCl₃–H₂O (2) (разбавитель — уайт-спирит, pH растворов 4 ± 0.1).

плексов РЗМ, обладающих большим сродством к экстрагенту, так и поведением NH₄NCS в водном растворе как высаливателя. Емкость экстрагента по лютецию составила: ~0.1 моль·л⁻¹ в системе 1 моль·л⁻¹ триоктилметиламмоний хлорид–LnCl₃–H₂O; ~0.22 моль·л⁻¹ в системе 1 моль·л⁻¹ триоктилметиламмоний роданид–LnCl₃–NH₄NCS–H₂O. Таким образом, дальнейшие исследования проводили на хлоридно-роданидных растворах с применением экстрагента Aliquat 336, переведенным в роданидную форму.

Для установления соотношения NCS⁻:Lu³⁺ в органической фазе была исследована экстракция лютеция 1 моль·л⁻¹ триоктилметиламмоний роданидом из растворов, содержащих 0.05 моль·л⁻¹ LuCl₃, от концентрации NCS⁻ в водной фазе в интервале 0.19–1 моль·л⁻¹ (табл.1).

По величине отношений NCS⁻:Lu³⁺, составляющей от 2.9 до 3.4 (табл. 1), можно предположить, что лютеций взаимодействует с тремя ионами NCS⁻

водной фазы. Отклонение от целого значения «3», возможно, связано с погрешностями определения концентраций NCS⁻ и Lu³⁺.

Состав экстрагируемых редкоземельных комплексов определяли методом разбавления органической фазы инертным растворителем — уайт-спиритом (рис. 3). Сделано предположение, что в системе 1 моль·л⁻¹ триоктилметиламмоний роданид–LnCl₃–NH₄NCS–H₂O на 1 моль растворенного вещества приходится 2, 3, и 4 моля экстрагента [10, 11].

В диапазоне низких концентраций экстрагента характер изменения кривых зависимости коэффициентов распределения лютеция от свободной концентрации триоктилметиламмоний роданида схож — линии практически параллельны друг другу. Однако с увеличением содержания экстрагента ход кривых изменяется. Такие изменения, по-видимому, обусловлены увеличением содержания в техническом Aliquat 336 органических примесей, влияющих на экстракцию металла. Определение числа молекул триоктилметиламмоний роданида, входящих в состав экстрагируемого комплекса, выполнено в области низких концентраций экстрагента (lgD < 1.0) по участкам кривых, близким к параллельным. Установлено, что в состав экстрагируемого комплекса входит три молекулы триоктилметиламмоний роданида. Полученные результаты хорошо согласуются с данными работы [12], где в качестве экстрагента изучен триоктиламин.

В целях определения содержания воды в составе экстрагируемого комплекса была изучена зависимость концентрации воды в органической фазе от концентрации Lu³⁺ (рис. 4). Установлено, что увеличение содержания экстрагируемой соли в экстракте приводит к вытеснению воды из органической фазы. На основании этого сделано предположение, что образующийся сольват не гидратирован, роданид лютеция экстрагируется в безводной форме. Полученный результат (на примере лютеция) согласуется с данны-

Таблица 1

Результаты экстракции 0.05 моль·л⁻¹ Lu³⁺ 1 моль·л⁻¹ триоктилметиламмоний роданидом в уайт-спирите при различном содержании ионов роданида в исходном водном растворе

Исходная концентрация NCS ⁻ , моль·л ⁻¹	Концентрация в органической фазе, моль·л ⁻¹		Отношение NCS ⁻ :Lu ³⁺ в органической фазе
	Lu ³⁺	NCS ⁻	
0.190	0.020	0.066	3.3
0.228	0.024	0.079	3.3
0.263	0.027	0.092	3.4
0.287	0.031	0.106	3.4
0.700	0.045	0.15	3.3
1.0	0.047	0.14	2.9

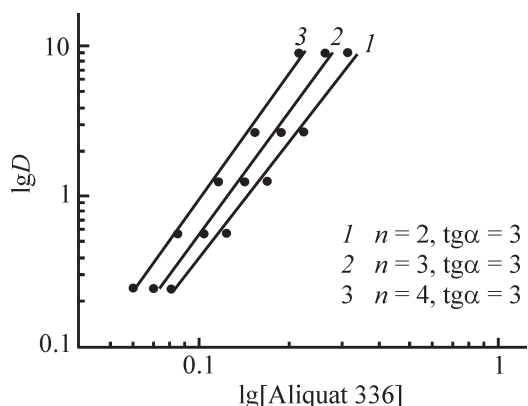
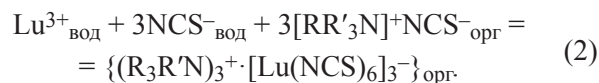


Рис. 3. Зависимость коэффициентов распределения лютеция от свободной концентрации Aliquat 336 (триоктилметиламмоний роданид) в уайт-спирите (содержание в исходном растворе: $[\text{Lu}^{3+}] = 0.05$ моль·л⁻¹, $[\text{NCS}^-] = 4.15$ моль·л⁻¹, pH 4.9 ± 0.1).

n — сольватное число, α — угол наклона экспериментальных кривых).

ми об экстракции других лантаноидов роданидами тетраэтиламмония и тетрабутиламмония [2].

Механизм экстрагирования лютеция 1 моль·л⁻¹ триоктилметиламмоний роданидом можно представить следующим образом:



Способ координации SCN^- во многом определяет характер анионообменной экстракции роданидных комплексов металлов четвертичными аммониевыми солями, что может быть использовано для разделения и концентрирования лантаноидов. Этим можно объяснить высоким анионообменное сродство ионов

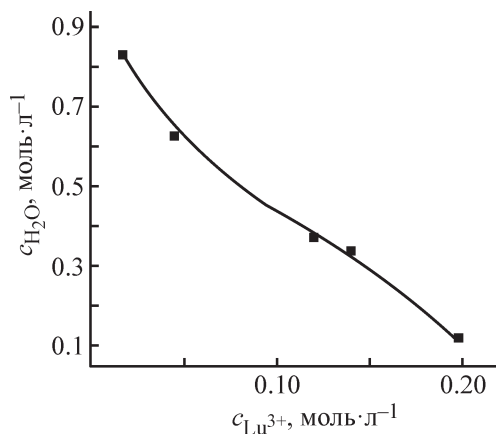


Рис. 4. Содержание воды в органической фазе в зависимости от концентрации роданида лютеция при экстракции 1 моль·л⁻¹ триоктилметиламмоний роданидом в *o*-ксилоле.

лютеция к экстрагенту — триоктилметиламмоний роданиду. Гидрофобность роданидных комплексов РЗМ значительно выше, чем галогенидных комплексов, вследствие чего склонность к экстракции $[\text{Lu}(\text{NCS})_6]_3^-$ больше.

В органической фазе соединение РЗМ представляет собой комплекс, во внутренней сфере которого находится ион лютеция, координированный шестью NCS-группами, а во внешней сфере — три иона триоктилметиламмония. Роданид-ионы с металлами могут соединяться через атом азота — по изотиоцианатному типу, либо серы — по тиоцианатному типу, но возможно и совмещение двух типов одновременно [13–15]. На способ координации ионов могут влиять концентрации металла и высаливателя в растворе [16, 17].

Для определения типа координации лютеция с роданид-ионами выполнены исследования водных растворов роданидов лютеция с различными концентрациями ионов металла методом ИК-спектроскопии (рис. 5).

Пик в области 3500 см⁻¹ соответствует валентным колебаниям O—H-связей в молекулах воды; пики в области 1600 и 700 см⁻¹ — деформационным колебаниям O—H-связей; пик в области 2050 см⁻¹ можно отнести к валентным колебаниям связи роданид-иона. Существует вероятность, что в растворе солей устанавливается равновесие $-\text{S}-\text{C}\equiv\text{N} \rightleftharpoons -\text{N}=\text{C}=\text{S}$, пик поглощения валентных колебаний для иона $(\text{SC}\equiv\text{N})^-$ находится в области 2090–2020 см⁻¹ (соответствующее колебание в неионной форме проявляется в интервале 2170–2130 см⁻¹) и имеет среднюю интенсивность, а пик поглощения валентных колебаний иона $(\text{N}=\text{C}=\text{S})^-$ находится в этой же области 2090–2020 см⁻¹ (соответствующее колебание в неионной форме проявляется в интервале 2200–2050 см⁻¹) и имеет большую интенсивность [18].

С учетом изложенного для анализа водных растворов роданидов можно использовать только пик в области 2200–2000 см⁻¹. Кроме того, можно предположить, что пики поглощения ионов $(\text{SC}\equiv\text{N})^-$ и $(\text{N}=\text{C}=\text{S})^-$ в водных растворах накладываются друг на друга.

При повышении концентрации ионов лютеция от 0.035 до 0.137 моль·л⁻¹ высота пика поглощения в области 2060 см⁻¹ возрастает, форма пика изменяется, становясь асимметричной. Согласно литературным данным, пик поглощения в области 2069 см⁻¹ является в случае образования комплексного соединения ионов металла по изотиоцианатному типу — при присоединении роданид-ионов к ионам металла через атом азота [16]. Принимая во внимание сложности трактовки спектральных данных [сложно сделать

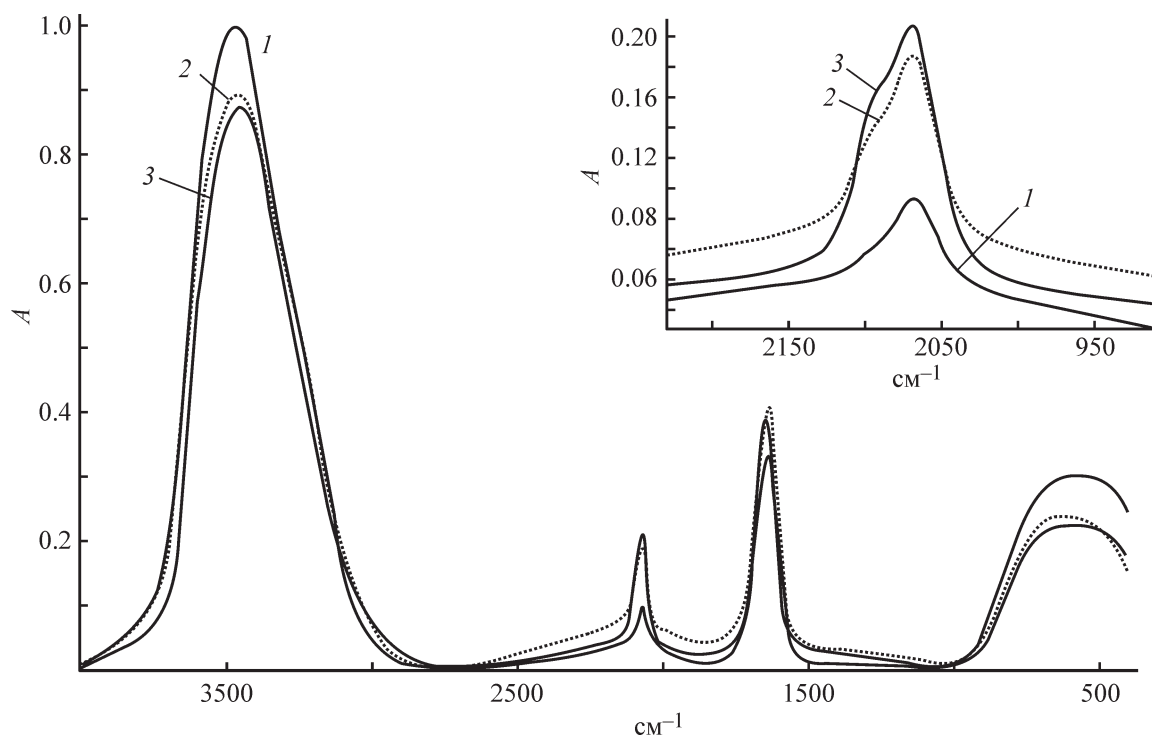


Рис. 5. ИК-спектры водных растворов роданида лютеция: 1 — 0.035 моль·л⁻¹ Lu³⁺, 2 — 0.097 моль·л⁻¹ Lu³⁺, 3 — 0.137 моль·л⁻¹ Lu³⁺.

На врезке — фрагмент ИК-спектра в области 2000–2200 см⁻¹.

четкое отнесение пиков в случае координации ионов металла и роданид-ионов через атом азота и (или) через атом серы; в случае координации через атом серы на спектре появляется пик поглощения в области 2200–2100 см⁻¹], можно допустить, что лютеций координируется с роданид-ионами через атом азота. Это согласуется с выводами авторов [13], предположившими, что связь Lu³⁺–NCS⁻ осуществляется по изотиоцианатному типу — через атом азота.

Коэффициенты распределения от лантана к лютецию возрастают (рис. 6), что объясняется ростом устойчивости роданидных комплексов с увеличением порядкового номера лантаноида. Наибольшее различие в экстрагируемости смежных элементов наблюдается для подгруппы тяжелых РЗМ (Er–Lu), их коэффициенты распределения достигают высоких значений: $D_{Er} = 3.17$, $D_{Tm} = 9.61$, $D_{Yb} = 34.16$, $D_{Lu} = 83.26$. Для лантаноидов легкой подгруппы (La–Nd) и средней (Sm–Tb) коэффициенты распределения не превышают 1. Существенное различие коэффициентов распределения тяжелых РЗМ, по-видимому, обусловлено наиболее высокой прочностью их роданидных комплексов. Иттрий в изученных условиях будет экстрагироваться вместе со средней подгруппой РЗМ, так как значение его коэффициента распределения находится в интервале между коэффициентами распределения Sm и Tb. Результаты по распределению

РЗМ использованы для расчета факторов разделения (β) соседних пар редкоземельных элементов (табл. 2).

Средний фактор разделения соседних РЗМ легкой и средней подгрупп не превышает 1.35, что говорит о сложности разделения элементов, а для подгруппы Ho–Lu β составляет 2.77. Это достаточно высокое значение для экстракционных систем [2].

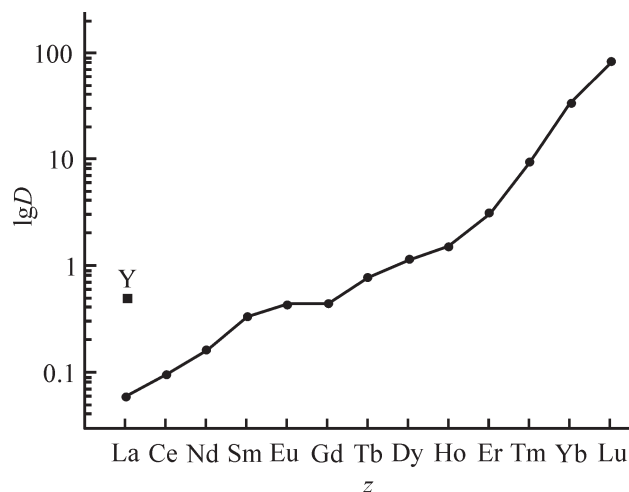


Рис. 6. Коэффициенты распределения РЗМ при экстракции 1 моль·л⁻¹ триоктилметиламмоний роданидом в уайт-спирите из раствора, содержащего 6 моль·л⁻¹ NH₄NCS, рН 3.5.

Таблица 2

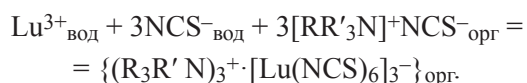
Факторы разделения РЗМ при экстракции 1 моль·л⁻¹ триоктилметиламмоний роданидом в уайт-спирите на фоне 6 моль·л⁻¹ NH₄NCS, pH 3.5

Me	Y	La	Ce	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb
Lu	171.20	1408.87	871.99	515.44	249.97	191.40	183.23	107.91	72.63	54.18	26.27	8.66	2.44
Yb	70.25	578.09	357.79	211.50	102.57	78.54	75.18	44.28	29.80	22.23	10.78	3.56	
Tm	19.76	162.61	100.64	59.49	28.85	22.09	21.15	12.45	8.38	6.25	3.03		
Er	6.52	53.63	33.20	19.62	9.52	7.29	6.98	4.11	2.77	2.06			
Ho	3.16	26.00	16.09	9.51	4.61	3.53	3.38	1.99	1.34				
Dy	2.36	19.40	12.01	7.10	3.44	2.64	2.52	1.49					
Tb	1.59	13.06	8.08	4.78	2.32	1.77	1.70						
Gd	0.93	7.69	4.76	2.81	1.36	1.04							
Eu	0.89	7.36	4.56	2.69	1.31								
Sm	0.68	5.64	3.49	2.06									
Nd	0.33	2.73	1.69										
Ce	0.20	1.62											
La	0.12												

На основании экспериментальных данных можно предположить, что экстракционную систему 1 моль·л⁻¹ триоктилметиламмоний роданид–LnCl₃–NH₄NCS–H₂O можно использовать для извлечения и разделения редкоземельных элементов подгруппы Ho–Lu, а также для отделения иттрия от лантаноидов тяжелой подгруппы.

Выводы

Проведенные исследования экстракции РЗМ техническим экстрагентом Aliquat 336, выполненные на примере лютеция, позволили представить механизм экстрагирования уравнением



В экстрагируемом комплексе лютеций координирован тремя атомами экстрагента и тремя атомами NCS-группы из водной фазы, таким образом, координационное число лютеция составляет 6.

Полученные факторы разделения смежных РЗМ тяжелой подгруппы (Ho–Lu) варьируются от 2 до 3.5, что позволяет предположить возможность практического применения экстракционной системы 1 моль·л⁻¹ триоктилметиламмоний роданид–LnCl₃–NH₄NCS–H₂O для разделения редкоземельных элементов тяжелой подгруппы, а также отделения их от иттрия.

Благодарности

Авторы выражают благодарность д.х.н. А. И. Михайличенко за помощь при выполнении настоя-

щей работы, а также сотрудникам ЦКП-ИАСЦ АО «Гиредмет» за помощь в проведении аналитических исследований экспериментальных проб.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация о вкладе авторов

О. В. Юрасова — изучение кинетики экстракции РЗМ, подбор эффективных условий экстракции лютеция, написание разделов «Обсуждение результатов» и «Выводы»; Д. А. Самиева — изучение механизма экстракции, обработка полученных данных, написание разделов «Экспериментальная часть» и «Обсуждение результатов»; С. Н. Иванова — регистрация и расшифровка ИК-спектров; И. М. Ермоchenков — проведение химических исследований методами иодометрии, титрования по Фольгарду, потенциометрического и комплексонометрического титрования; С. А. Василенко — сбор данных литературы и оформление литературного обзора.

Информация об авторах

Юрасова Ольга Викторовна, к.т.н.,
 ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2480-2302>
 Самиева Динара Акжолтоевна,
 ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6186-4767>
 Иванова Светлана Николаевна,
 ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1954-4625>

Василенко Сергей Александрович,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0334-0794>

Ермоченков Иван Максимович, к.х.н.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8158-5084>

Список литературы

- [1] *Hidayah N. N., Abidin S. Z.* Extraction of light, medium and heavy rare-earth elements using synergist extractants developed from ionic liquid and conventional extractants // *Compt. Rend. Chim.* 2019. V. 22. P. 728–744.
<https://doi.org/10.1016/j.crci.2019.10.006>
- [2] *Михайличенко А. И., Михлин Е. Б., Патрикеев Ю. Б.* Редкоземельные металлы. М.: Металлургия, 1987. С. 52–53.
- [3] *Hidayah N. N., Abidin S. Z.* Extraction of light, medium and heavy rare-earth elements using synergist extractants developed from ionic liquid and conventional extractants // *Compt. Rend. Chim.* 2019. V. 22. P. 728–744.
<https://doi.org/10.1016/j.crci.2019.10.006>
- [4] *Larsson K., Binnemans K.* Separation of rare earths by solvent extraction with an undiluted nitrate ionic liquid // *J. Sustain. Metall.* 2017. V. 3. N 1. P. 73–78.
<https://doi.org/10.1007/s40831-016-0074-4>
- [5] *Yang F., Kubota F., Baba Y., Kamiya N., Goto M.* Selective extraction and recovery of rare earth metals from phosphor powders in waste fluorescent lamps using an ionic liquid system // *J. Hazard. Mater.* 2013. V. 254. N 12. P. 79–88.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.03.026>
- [6] *Morais C. A., Ciminelli V. S. T.* Selection of solvent extraction reagent for the separation of europium(III) and gadolinium(III) // *Miner. Eng.* 2007. V. 20. N 8. P. 747–752.
<https://doi.org/10.1016/j.mineng.2007.02.010>
- [7] *Шулин С. С., Галиева Ж. Н., Чижевская С. В., Плетюхина Ю. В., Савельев Н. С.* Экстракционное разделение редкоземельных элементов средней группы изомольярными смесями Aliquat®336-ТБФ и Суанех®572-ТБФ из нитратных сред // *Неорган. материалы.* 2018. Т. 54. № 5. С. 519–523.
<https://doi.org/10.7868/S0002337X18050160>
[*Shulin S. S., Galieva G. N., Chighevskaya S. V., Pletuhina J. V., Saveliyev N. S.* Extraction separation of rare earth elements of the medium group with isomolar mixtures of Aliquat®336-TBP and Суанех®572-TBP from nitric solutions // *Inorg. Mater.* 2018. V. 54. N 5. P. 515–519.
<https://doi.org/10.7868/S0002337X18050126>].
- [8] *Михайличенко А. И., Горячева Е. Г., Аксенова Н. М.* Экстракция лантаноидов смесью соли четвертичного аммониевого основания и трибутилфосфата из нитратных растворов // *Науч. тр. Гиредмета.* 1979. Т. 91. С. 5–9.
- [9] *Larsson K., Binnemans K.* Separation of rare earths by split-anion extraction // *Hydrometallurgy.* 2015. V. 156. P. 206–214.
<https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2015.04.020>
- [10] *Степанов С. И., Чекмарев А. М.* Экстракция редких металлов солями четвертичных аммониевых оснований. М.: ИздАТ, 2004. С. 144–146.
- [11] *Гребенщиков Н. И., Попов С. О., Багреев В. В., Федоров Л. А.* ПМР-исследование структурных изменений катиона четвертичного аммониевого основания, вызванных образованием ионной пары // *ЖСХ.* 1985. Т. 26. № 1. С. 39–42.
- [12] *Корпусов Г. В., Горячева Е. Г.* Некоторые закономерности экстракции РЗМ триоктиламинол из хлоридно-роданидных растворов // *Науч. тр. Гиредмета.* 1976. Т. 69. С. 110–120.
- [13] *Накамото К.* ИК спектры КР неорганических и координационных соединений / Пер. с англ. М.: Мир, 1991. С. 314–319.
- [14] *Петросянц С. П.* Координационные соединения тиоцианатов РЗМ // *Координац. химия.* 2015. Т. 41. № 11. С. 643–643.
<https://doi.org/10.7868/S0132344X15110079>
[*Petrosyants S. P.* Coordination compounds of rare-earth metal thiocyanates // *Russ. J. Coord. Chem.* 2015. V. 41. N 11. P. 715–729.
<https://doi.org/10.1134/S107032841511007X>].
- [15] *Eljošūtė E., Eicher-Lorka O., Griškonis E., Matulaitienė I., Jankūnaitė D., Denafas G.* Molecular structure of mercury(II) thiocyanate complexes based on DFT calculations and experimental UV-electron spectroscopy and Raman studies // *Spectrochim. Acta, Part A.* 2013. V. 115. P. 574–582.
<https://doi.org/10.1016/j.saa.2013.06.072>
- [16] *Матвейчук Ю. В., Рахманько Е. М., Ясинецкий В. В.* Роданидные комплексы d-металлов: изучение водных растворов методами УФ-, видимой и ИК-спектроскопии // *ЖРХ.* 2015. Вып. 60. № 1. С. 106–111.
<https://doi.org/10.7868/S0044457X15010079>
[*Matveichuk Y. V., Rakhman'ko E. M., Yasinetskiy V. V.* Thiocyanate complexes of d metals: Study of aqueous solutions by UV, visible, and IR spectrometry // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2015. V. 60. N 1. P. 100–104.
<https://doi.org/10.1134/S0036023615010076>].
- [17] *Матвейчук Ю. В., Рахманько Е. М.* Роданидные комплексы d-металлов: изучение влияния концентрации KNCS и NH₄Cl на способ координации ионов scп-методом ИК-Фурье-спектроскопии // *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2017. Т. 60. № 7. С. 34–41.
<https://doi.org/10.6060/tcct.2017607.5553>
- [18] Пат. ВУ 11876 (опубл. 2009). Способ проведения инфракрасной спектроскопии твердофазных и/или жидких, и/или вязких, и/или газообразных веществ.