

## ЭКСТРАКЦИЯ СУММЫ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ АЛКИЛФОСФИНОКСИДАМИ ГЕКСИЛ-ОКТИЛОВОГО РЯДА

© 2023 г. В. В. Туманов<sup>а</sup>\*, П. А. Стороженко<sup>б</sup>, А. А. Грачёв<sup>б</sup>, О. И. Федин<sup>а</sup>

<sup>а</sup>АО «Научно-исследовательский институт научно-производственное объединение «ЛУЧ»,  
ул. Железнодорожная, 24, Подольск, 142100 Россия

<sup>б</sup>Государственный научно-исследовательский институт химии и технологии элементоорганических соединений,  
ш. Энтузиастов, 38б, Москва, 105118 Россия

\*e-mail: nejivlad@mail.ru

Поступила в редакцию 11.10.2022 г.

После доработки 26.12.2022 г.

Принята к публикации 27.12.2022 г.

Ранее методом Гриньяра были синтезированы образцы моно- и разнорадикальных фосфиноксидов гексил-октилового ряда. Изучена экстракция суммы редкоземельных металлов (РЗМ) при их одновременном присутствии из среды азотной кислоты. Получены изотермы экстракции всей суммы РЗМ, скандия и тория из среды азотной кислоты. Наибольшую эффективность в данных условиях проявляет тригексилфосфиноксид, наилучшую селективность относительно тяжелых РЗМ – триоктилфосфиноксид, что позволяет использовать его для выделения тяжелой фракции РЗМ. Кроме того, полностью экстрагируются скандий и торий, что свидетельствует о перспективах применения фосфиноксидов для их извлечения. Определены факторы разделения для всего ряда РЗМ.

**Ключевые слова:** нейтральные экстрагенты, редкоземельные металлы, жидкостная экстракция, азотная кислота, факторы разделения

DOI: 10.31857/S0044457X2260178X, EDN: FLMGBT

### ВВЕДЕНИЕ

Широко известно, что в мире имеется большой недостаток редкоземельных элементов ввиду интенсивного развития наукоемких технологий. Современная геополитическая обстановка вынуждает страны к поиску импортозамещающих технологий для выделения, очистки и рекуперирования редкоземельных металлов (РЗМ). Одним из основных методов переработки редкоземельных металлов является жидкостная экстракция [1]. Наиболее широко применяемыми экстрагентами в настоящее время являются фосфорорганические соединения: трибутилфосфат, разнорадикальные фосфиноксиды (ФОР), фосфорорганические кислоты и т.д., которые используются в промышленных и лабораторных экстракционных процессах [2].

Однако перечень используемых в экстракционных процессах алкилфосфиноксидов крайне мал. В большей степени рынок представлен зарубежными образцами экстрагентов: Суапех 921, Суапех 923 и Суапех 925 компании СУТЕС [3].

Авторами исследован процесс экстракции РЗМ с использованием Суапех 925 в нитратной среде [4]. Экстрагируемость металлов усиливается с увеличением атомного номера элемента

(уменьшение радиуса иона), кроме того, виден явный тетрадный эффект.

Большое количество работ посвящено экстракции различных металлов (как широко используемых в промышленности [5–12], так и редкоземельных [13–20] и актинидов в радиохимии [21–27]) фосфиноксидами. Однако в указанных работах исследуется экстракция преимущественно известными экстрагентами: триоктилфосфиноксидом (ТОФО), Суапех 921, Суапех 923, Суапех 925, трибутилфосфиноксидом, трифенилфосфиноксидом.

Представленные литературные данные и полученные в работе [28] результаты позволяют расценивать алкилфосфиноксиды как перспективные экстрагенты, однако стоит вопрос об экстракции отдельных элементов или групп элементов, в частности редкоземельных металлов при их совместном присутствии, чему и посвящена настоящая работа.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез фосфиноксидов проводили методом Гриньяра, который подробно описан нами в работе [28].

**Таблица 1.** Средний состав используемых образцов экстракционных смесей алкилфосфиноксидов [28]

| Образец         | Содержание компонентов, мас. % |                            |                            |                       | $M_{\text{ср}}$ ,<br>г/моль |
|-----------------|--------------------------------|----------------------------|----------------------------|-----------------------|-----------------------------|
|                 | (Hex) <sub>3</sub> PO          | (Hex) <sub>2</sub> (Oct)PO | (Hex)(Oct) <sub>2</sub> PO | (Oct) <sub>3</sub> PO |                             |
| ТГФО            | 96.6                           | —                          | —                          | —                     | 302.50                      |
| ДГОФО           | 27.3                           | 38.2                       | 21.2                       | 5.4                   | 331.96                      |
| ГОФО            | 10.8                           | 33.0                       | 33.9                       | 11.6                  | 345.10                      |
| ГДОФО           | 2.9                            | 17.8                       | 38.6                       | 28.6                  | 360.22                      |
| ТОФО            | —                              | —                          | —                          | 89.3                  | 386.64                      |
| Суанех 923 [29] | 8.5                            | 30.4                       | 37.4                       | 16.1                  | 354.16                      |

Основными примесями в синтезированных образцах являются непрореагировавшие алкилглогениды, тетрагидрофуран, толуол, следы магния и соляная кислота. Очистку от соляной кислоты и магния проводили отмывкой органической смеси 5%-ным раствором карбоната натрия, затем трехкратной промывкой дистиллированной водой до нейтральной реакции и отсутствия следов хлора. Анализ выполняли титриметрически с использованием автоматического титратора 906 Titrando с ионоселективными электродами.

Далее осуществляли отгонку растворителя и воды на вакуумном ротационном испарителе. Анализ состава полученных алкилфосфиноксидов проводили методом газожидкостной хроматографии на хроматографе “Кристалл 2000” на колонках из нержавеющей стали длиной 1 м с внутренним диаметром 3 мм, наполненных 5% SE-30 на хроматоне N-AW-DMCS (0.25–0.315 мм). Газ-носитель – гелий. Детектор – катарометр.

В качестве экстрагентов использовали тригексилфосфиноксид (ТГФО), дигексилотилфосфиноксид (ДГОФО), гексилотилфосфиноксид (ГОФО), гексилдиотилфосфиноксид (ГДОФО) и триотилфосфиноксид (ТОФО) синтезированные ранее [28]. Состав экстрагентов приведен в табл. 1.

В ходе исследований по экстракции использовали азотную кислоту (HNO<sub>3</sub>) марки “ос. ч. 18-4” (ГОСТ 11125-84), нефрас С2 80/120 (высший сорт, ГОСТ 443-76), мультиэлементный стандарт-1 Agilent (Ce, Dy, Er, Eu, Gd, Ho, La, Lu, Nd, Pr, Sc, Sm, Tb, Th, Tm, Y, Yb) в среде 5%-ной азотной кислоты (~0.8 М). Для экстракции РЗМ, скандия, иттрия и тория применяли мультиэлементный стандарт  $C_{\text{РЗЭ}} = 10$  мг/л каждого металла (выбранная концентрация металлов обусловлена усредненным фракционным составом, схожим с составами растворов переработки отработавшего ядерного топлива и других техногенных объектов (фосфогипс, красный шлам и т.д.)), раствор экстрагента в нефрасе ( $C_{\text{экстрагента}} = 0.25$  М).

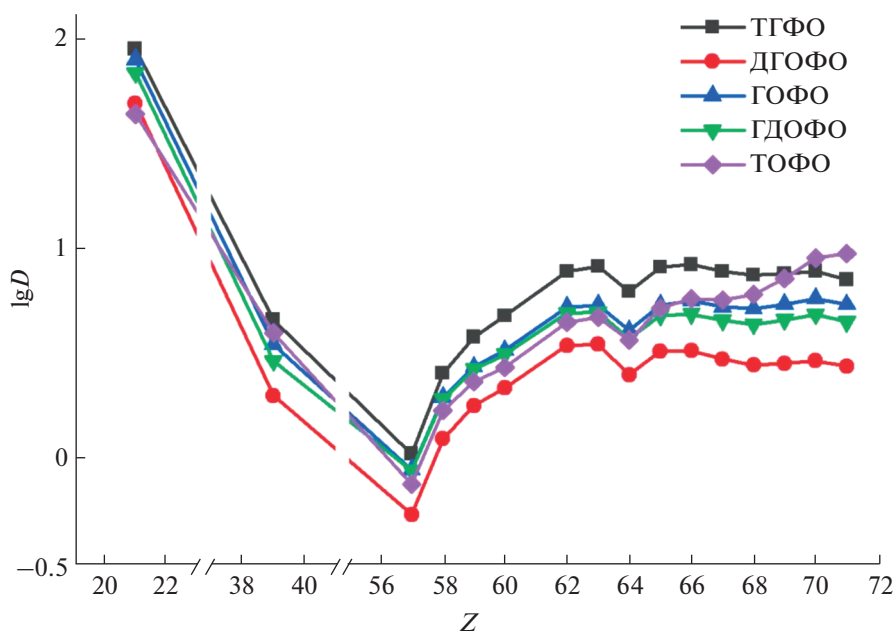
Процесс экстракции проводили следующим образом. Эквивалентные объемы водной и органической фаз (по 10 мл каждой) контактировали

в делительной воронке в течение 5 мин. После разделения фаз и центрифугирования водную фазу анализировали на остаточное содержание металлов. Концентрация азотной кислоты для проведения экстракции, равная 0.8 М, была выбрана на основании данных, полученных нами ранее [28]. Коэффициент распределения ( $D$ ) находили как отношение концентрации металла в органической фазе к его концентрации в водной фазе. Содержание металла в органической фазе принимали как разницу концентрации металла в водной фазе до и после экстракции. Концентрацию определяли на масс-спектрометре Agilent 7900 с индуктивно связанной плазмой с относительной погрешностью 1% и достоверной вероятностью 0.95.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В ходе работы нами получены данные по экстракции всего ряда редкоземельных элементов, иттрия, скандия и тория. Кривые распределения в процессе экстракции представлены на рис. 1 (за исключением тория). Данные по экстракции и коэффициентам распределения приведены в табл. 2.

На рис. 1 видно, что наибольшие значения коэффициента распределения достигаются при экстракции РЗМ ТГФО. В то же время селективность относительно тяжелой подгруппы РЗМ (Tm, Yb, Lu) выше при экстракции ТОФО. Такая степень селективности позволяет выделить наиболее востребованные тяжелые РЗМ из концентратов РЗМ, а применение ТГФО дает возможность количественно отделить легкие РЗМ (La, Ce, Pr, Nd) на стадии получения этого концентрата. Данную зависимость можно, по-видимому, объяснить малым радиусом ионов ТРЗМ, меньшей стереодоступностью ТОФО и, как следствие, более прочными комплексами в органической фазе, поскольку ионы с меньшим радиусом проще связываются с более массивными молекулами ТОФО, в то время как для ТГФО коэффициенты распределения ТРЗМ ниже.



**Рис. 1.** Сравнительные кривые распределения экстракции скандия, иттрия и РЗМ моно- и разнорадикальными фосфиноксидами гексил-октилового ряда.  $C_M = 10$  мг/л каждого,  $C_{\text{экстрагента}} = 0.25$  М в нефрасе,  $C_{\text{HNO}_3} = 0.8$  М.

Обнаружен факт высокой степени экстракции скандия (рис. 1) и тория. В ходе эксперимента торий был количественно экстрагирован каждой экстракционной смесью, что указывает на высокую степень сродства представленных фосфи-

ноксидов по отношению к торью (и, предположительно, к подгруппе актиноидов) и может быть использовано в технологиях переработки невосстановленного ядерного материала, ядерных отходов и отработавшего топлива. В данных системах

**Таблица 2.** Коэффициенты распределения ( $D$ ) редкоземельных металлов, иттрия, скандия и тория при экстракции алкилфосфиноксидами.  $C_M = 10$  мг/л каждого,  $C_{\text{HNO}_3 \text{ вод}} = 0.8$  М,  $C_{\text{экстрагента}} = 0.25$  М в нефрасе

| Элемент | $D_{\text{TГФО}}$ | $D_{\text{ДГОФО}}$ | $D_{\text{ГОФО}}$ | $D_{\text{ГДОФО}}$ | $D_{\text{ТОФО}}$ |
|---------|-------------------|--------------------|-------------------|--------------------|-------------------|
| Sc      | 89.9              | 49.5               | 79.6              | 68.9               | 43.8              |
| Y       | 4.6               | 2.0                | 3.5               | 2.9                | 4.0               |
| La      | 1.1               | 0.5                | 0.9               | 0.9                | 0.8               |
| Ce      | 2.5               | 1.2                | 2.0               | 1.9                | 1.7               |
| Pr      | 3.9               | 1.8                | 2.7               | 2.7                | 2.3               |
| Nd      | 4.8               | 2.2                | 3.3               | 3.1                | 2.7               |
| Sm      | 7.8               | 3.4                | 5.3               | 4.9                | 4.5               |
| Eu      | 8.2               | 3.5                | 5.4               | 5.0                | 4.7               |
| Gd      | 6.3               | 2.5                | 4.1               | 3.7                | 3.7               |
| Tb      | 8.2               | 3.2                | 5.4               | 4.8                | 5.2               |
| Dy      | 8.4               | 3.3                | 5.6               | 4.9                | 5.8               |
| Ho      | 7.8               | 3.0                | 5.3               | 4.6                | 5.7               |
| Er      | 7.5               | 2.8                | 5.2               | 4.4                | 6.1               |
| Tm      | 7.6               | 2.8                | 5.4               | 4.6                | 7.2               |
| Yb      | 7.8               | 2.9                | 5.8               | 4.9                | 9.0               |
| Lu      | 7.1               | 2.7                | 5.4               | 4.5                | 9.5               |
| Th      | 99750.0           | 9815.0             | 9901.0            | 5014.0             | 50.3              |

иттрий экстрагируется аналогично неодиму. Наилучший результат при экстракции скандия показал ТГФО, что может быть использовано в технологиях извлечения скандия из природных и техногенных объектов. Полученные данные подтверждают выдвинутое ранее предположение о влиянии стереодоступности и радиуса ионов металлов на процесс экстракции, а также свидетельствуют о том, что наибольшую эффективность проявляет ТГФО. При экстракции этим соединением наблюдается высокая селективность в отношении среднетяжелой подгруппы РЗЭ, что в дальнейшем может позволить использовать его в технологиях фракционирования. В свою очередь, ТОФО проявляет высокую селективность в отношении тяжелой подгруппы РЗЭ, этот факт позволяет предположить, что при комбинировании экстракционных систем на базе данных фосфиноксидов возможно фракционирование суммы РЗЭ на легкую, среднюю и тяжелую фракции.

Кроме того, наблюдается ярко выраженный тетрадный эффект, характерный для лантаноидов, с минимумом коэффициентов распределения на ЛРЗЭ и гадолинии. Данный факт можно объяснить с точки зрения уменьшения ионных радиусов лантаноидов с ростом атомного номера (так называемое лантаноидное сжатие) с максимальными ионными радиусами у ЛРЗЭ (0.117–0.109 нм) и особенно у гадолиния (0.115 нм) по сравнению с СРЗЭ и ТРЗЭ (0.106–0.100 нм), что способствует образованию более прочных сольватных комплексов в органической фазе. Высокая экстрагируемость иттрия и особенно скандия также объясняется их малыми ионными радиусами ( $Y^{3+}$  – 0.104 нм,  $Sc^{3+}$  – 0.089 нм). Данный факт подтверждается и крайне высокой экстрагируемостью иона  $Th^{4+}$ , ионный радиус которого равен 0.098 нм [30]. Нейтральные фосфорорганические соединения (НФОС), в свою очередь, имеют высокую степень сродства к урану, плутонию, торью (особенно трибутилфосфат). Известно, что торий экстрагируется три-изо-амилфосфиноксидом с весьма высокими коэффициентами распределения (на уровне с ураном), что говорит о высоком сродстве НФОС к актиноидам, прочности их комплексов в органической фазе, в особенности с металлами в степенях окисления от +4 до +6.

Ранее полагали, что большее сродство фосфиноксидов по отношению к ТРЗМ и актиноидам объясняется донорными свойствами кислорода фосфорильной группы с учетом заместителей при атоме фосфора [31–33]. Однако в работе [34] проанализировано комплексообразование с редкоземельными металлами для нейтральных фосфорорганических соединений и установлено, что увеличение экстракционных свойств в ряду фосфаты < фосфонаты < фосфинаты < фосфиноксиды обусловлено в первую очередь стерическим эффектом

нежели снижением основности фосфорильной группы. Полученные в нашей работе данные указывают на справедливость такого объяснения изменения экстракционных свойств в ряду ДГОФО < ТОФО < ГДОФО < ГОФО < ТГФО для легких и средних РЗМ с учетом их большого ионного радиуса. С другой стороны, для ТРЗМ и актиноидов наблюдается иная зависимость изменения экстракционных свойств в ряду ДГОФО < ГДОФО < ГОФО < ТОФО < ТГФО. Выдвинутые предположения также подтверждаются в работе [35].

Не до конца понятна и высокая степень экстракции РЗМ тригексилфосфиноксидом с учетом имеющихся современных данных о влиянии длины линейных алкильных радикалов на степень экстракции, а также стерического эффекта и степени основности фосфорильной группы.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получены коэффициенты распределения при экстракции всей суммы редкоземельных металлов, скандия, иттрия и тория из азотнокислого раствора при их совместном присутствии, получены коэффициенты распределения и факторы разделения для всего ряда РЗМ. Обнаружено, что наибольшей эффективностью обладает ТГФО, позволяя отделить ЛРЗМ от общей группы металлов, а наибольшей селективностью по отношению к ТРЗМ обладает ТОФО. Полученные результаты указывают на возможность применения алкилфосфиноксидов для фракционирования РЗМ.

Установлено, что алкилфосфиноксиды крайне эффективно экстрагируют скандий, что может быть использовано для его выделения из природных и техногенных объектов. Кроме того, алкилфосфиноксидами количественно экстрагируется торий, что позволяет предположить их сродство с актиноидами, что, в свою очередь, можно использовать в технологиях переработки отработавшего ядерного топлива и его фракционирования.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Михайличенко А.И., Михлин Е.Б., Патрикеев Ю.Б. Редкоземельные металлы. М.: Металлургия, 1987. 232 с.
2. Zhang J., Zhao B., Schreiner B. Separation Hydrometallurgy of Rare Earth Elements. Springer London, 2016. P. 259. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-28235-0>
3. Rickelton W.A., Robertson A.J. Process for solvent extraction using phosphine oxide mixtures. US4909939A USA. 1990. Int. Cl. B01D 11/04.
4. Li W., Wang X., Zhang H. et al. // J. Chem. Technol. Biotechnol. 2007. V. 82. № 4. P. 376. <https://doi.org/10.1002/jctb.1680>

5. *Fleitlikh I.Yu., Grigorieva N.A., Nikiforova L.K. et al.* // Sep. Sci. Technol. 2017. P. 1.  
<https://doi.org/10.1080/01496395.2017.1291682>
6. *Navarro R., Saucedo I., Ávila M. et al.* // Solvent Extr. Ion Exch. 2007. V. 25. № 2. P. 273.  
<https://doi.org/10.1080/0736629060116938>
7. *Kašpárek F., Trávníček Z., Posolda M. et al.* // J. Coord. Chem. 1998. V. 44. P. 61.  
<https://doi.org/10.1080/00958979808022880>
8. *Huang T., Huang C., Chen D.* // Solvent Extr. Ion Exch. 1997. V. 15. № 5. P. 837.  
<https://doi.org/10.1080/07366299708934509>
9. *Fleitlikh I.Yu., Grigorieva N.A., Nikiforova L.K. et al.* // Hydrometallurgy. 2017. V. 169. P. 585.  
<https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2017.04.004>
10. *Zhang L., Ji L., Li L. et al.* // Hydrometallurgy. 2021. V. 204. № 105718.  
<https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2021.105718>
11. *Xia X., Zhang G., Guan W. et al.* // Hydrometallurgy. 2022. V. 208. № 105818.  
<https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2022.105818>
12. *Zou D., Chen J., Li D.* // Sep. Purif. Technol. 2021. V. 277. № 119470.  
<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.119470>
13. *Turanov A.N., Karandashev V.K., Kharitonov A.V.* // Solv. Ext. Ion Exch. 1999. V. 17. № 6. P. 1423.
14. *Chhatre M.H., Shinde V.M.* // Solv. Ext. Ion Exch. 2000. V. 18. № 1. P. 41.  
<https://doi.org/10.1080/07366290008934671>
15. *Aly H.F., Khalifa S.M., Zakareia N.* // Solv. Ext. Ion Exch. 1984. V. 2. № 6. P. 887.  
<https://doi.org/10.1080/07366298408918480>
16. *Padhan E., Sarangi K.* // Miner. Process. Extr. Metall. 2017. V. 128. № 3. P. 168.  
<https://doi.org/10.1080/03719553.2017.1381815>
17. *Ali A.* // Radiochim. Acta. 2004. V. 92. № 12. P. 925.  
<https://doi.org/10.1524/ract.92.12.925.55102>
18. *Batchu N.K., Li Z., Verbelen B. et al.* // Sep. Purif. Technol. 2021. V. 205. № 117711.  
<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.117711>
19. *Jesus K.D., Rodriguez R., Baek D.L. et al.* // J. Mol. Liq. 2021. V. 333. № 116006.  
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.116006>
20. *Alcaraz L., Largo O.R., Alguacil F.J. et al.* // Metals. 2022. V. 12. P. 378.  
<https://doi.org/10.3390/met12030378>
21. *Harmon H.D., Peterson J.R.* // J. Inorg. Nucl. Chem. 1976. V. 38. P. 155.
22. *Mishra S., Chakravorty V., Vasudeva Rao P.R.* // J. Radioanal. Nucl. Chem. Lett. 1995. V. 201. № 4. P. 325.
23. *Jianchen W., Chongli S.* // Solv. Ext. Ion Exch. 2001. V. 19. № 2. P. 231.  
<https://doi.org/10.1081/SEI-100102693>
24. *Wang J., Song C., Liu B.* // J. Nucl. Radiochem. 1995. V. 17. № 3. P. 129.
25. *Mitrofanov A., Andreadi N., Matveev P. et al.* // J. Mol. Liq. 2021. V. 325. № 115098.  
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.115098>
26. *Annam S., Gopakumar G., Rao C.V.S.B.* // J. Mol. Liq. 2018. V. 256. P. 416.  
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.02.063>
27. *Donat R., Tavsan E.* // Heliyon. 2022. V. 8. № e09258.  
<https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2022.e09258>
28. *Tumanov V.V., Storozhenko P.A., Magdeev K.D. et al.* // Russ. J. Phys. Chem. A. 2022. V. 96. № 6. P. 1327.  
<https://doi.org/10.1134/S0036024422060279>
29. *Dziwinski E., Szymanowski J.* // Solv. Ext. Ion Exch. 1998. V. 16. P. 1515.  
<https://doi.org/10.1080/07366299808934592>
30. *Кнуняц И.Л.* Химическая энциклопедия. В 5 т. Т. 4: Полимерные материалы — Трипсин. М.: Большая Рос. энцикл., 1995. 639 с.
31. *Rydberg J., Musikas C., Choppin G.R.* Complexation of Metal Ions in Principles of Solvent Extraction. N.Y.: M. Dekker, 1992. P. 71.
32. *Mastryukova T.A., Kabachnik M.I.* // J. Org. Chem. 1971. V. 336. P. 1201.
33. *Розен А.М., Крупнов Б.В.* // Успехи химии. 1996. Т. 65. Вып. 11. С. 1052.
34. *Schurhammer A., Erhart V., Troxler L. et al.* // J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1999. V. 2. P. 2423.
35. *Nagaphani Kumar B., Zheng L., Bram V.* // Sep. Purif. Technol. 2021. V. 225. P. 117711.  
<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.117711>