

ЭКСТРАКЦИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ СМЕСЯМИ ИЗОМЕРОВ ТРИБУТИЛФОСФАТА С НИТРАТОМ ТРИАЛКИЛМЕТИЛАММОНИЯ

А.В. Вальков, Н.Д. Хмелевская

Александр Васильевич Вальков *, Надежда Дмитриевна Хмелевская
Кафедра общей химии, Национальный исследовательский ядерный университет (МИФИ),
Каширское шоссе, 31, Москва, Российская Федерация, 115409
E-mail: ale11534@yandex.ru*

Приведены результаты исследования экстракции нитратов редкоземельных элементов (РЗЭ) смесями нейтральных фосфорорганических соединений (НФОС), в частности, изомеров трибутилфосфата (ТБФ): триизобутилфосфата (ТиБФ), тривторбутилфосфата (ТвтБФ) и триалкилметиламмония нитрата (ТАМАН). Изучены закономерности экстракции нитрата неодима методом изомолярных серий из растворов, содержащих $5 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³ неодима, 8 моль/дм³ нитрата аммония при pH = 2,6. Установлено, что синергетный эффект, определенный как отношение реального коэффициента распределения при экстракции смесью к сумме коэффициентов распределения при экстракции каждым из экстрагентов, уменьшается в порядке: ТБФ > ТиБФ > ТвтБФ. При экстракции микроконцентраций РЗЭ максимального значения синергетный эффект достигает при соотношении: [НФОС] : [ТАМАН] = 2 : 1 для ТНБФ, и 4-5 : 1 для ТИБФ, ТвтБФ и по абсолютной величине колеблется в пределах 10-50. Отмечается, что метод изомолярных серий может применяться для определения состава смешанных сольватов при постоянной ионной силе растворов, при образовании в системе только одного сольвата, а химические реакции не осложняются побочными процессами. В большинстве исследований методом изомолярных серий указанные условия не соблюдаются, синергетный эффект является суммарным результатом воздействия различных факторов и не может быть основанием для утверждения факта образования смешанных сольватов. Для более корректного применения метода изомолярных серий предложен метод многократного насыщения (ММН), заключающийся в том, что органическую фазу насыщают многократно (5-6 раз) исходным водным раствором до достижения постоянного состава водной фазы во всех точках изомолярной серии. Установлено, что при проведении экстракции методом изомолярной серии в режиме ММН синергетный эффект стремится к единице или практически исчезает. При экстракции РЗЭ синергетный эффект для смеси редкоземельных элементов близок к единице, а индивидуальные РЗЭ распределяются в соответствии с особенностями экстракции каждым из экстрагентов в отдельности. При наличии свободного экстрагента образование смешанного сольвата можно объяснить стерическим эффектом, который исчезает при насыщении экстрагентов.

Ключевые слова: редкоземельные элементы, экстракция, изомеры трибутилфосфата, триалкилметиламмоний нитрат, смеси экстрагентов, метод изомолярных серий, коэффициент распределения, синергетный эффект

EXTRACTION OF RARE-EARTH ELEMENTS BY MIXES OF ISOMERS OF TRIBUTYLPHOSPHATE WITH NITRATE TRIALKYLMETHYLAMMONIUM

A.V. Val'kov, N.D. Khmelevskaya

Alexander V. Val'kov *, Nadezhda D. Khmelevskaya

Department of General Chemistry, National Research Nuclear University (MEPhI), Kashirskoye Highway, 31, Moscow, 115409, Russia

E-mail: ale11534@yandex.ru *

Results of studying of extraction of nitrates of rare-earth elements (REE) and trialkylmethylammonium nitrate (TAMAN) are given by mixes of isomers of tributyl phosphate (TBP). Tri-isobutylphosphate and tri-sec-butylphosphate are investigated as isomers of normal tributylphosphate. The water phase contained 8 mol/dm³ nitrate of ammonium and 5.10-4 mol/dm³ of neodymium nitrate at pH = 2-3. The content of extractants in isomolar series was varied in the range of 0-0.3 mol/dm³. It was established that synergistic effect decreases in a series of TBP > TIBP > TvtBP. Synergistic effect is calculated as the distribution coefficient relation at extraction by mix of extractants to the sum of coefficients of distribution at extraction by each of extractants. Synergistic effect reaches its maximum value at the ratio: [NPOC] : [TAMAN] = 2 : 1 for TBP and 4-5 : 1 for TiBP, TvtBP, and the absolute value fluctuates within 10-50 at extraction of microconcentration of REE. It is noted that the method of isomolar series is applied incorrectly in many researches with the violation of the fundamental requirements (variable concentration of rare earth metals and acid in the aqueous phase, an assumption of a possibility of simultaneous existence of several solvate, variable concentration of salting-out owing to extraction into the organic phase, the association and polymerization in the organic phase, etc. .), which must be followed when using this method. Multiple saturation method (MSM) is offered for a correct application of the method of isomolar series. The method consists in the fact that the organic phase is saturated repeatedly (5-6 times) with the original aqueous solution until a constant composition of the aqueous phase at all points of isomolar series. It is possible to believe that the organic phase is responsible for the deviation from the additivity in this case. It was established that synergistic effect tends to unity or virtually disappears in the extraction of REE macroamounts method of ofisomolar series of multiple saturation. It is shown that value of synergistic effect approaches unity at gadolinium nitrate extraction by isomolar mix in the MSM mode. Synergistic effect for a mixture of rare earth elements is close to unity in the extraction of REE mixtures macroamounts of TiBP and TAMAN, and the individual elements are distributed in accordance with the extraction characteristics of each of the extractants alone: synergistic effect for several elements of cerium is greater than one, and yttrium - somewhat less than one. It is suggested that if there is free extragent the formation of mixed solvate may be explained by the steric effect, which disappears at saturation of extractant.

Keywords: rare-earth elements, extraction, tributylphosphate isomers, trialkylmethylammonium nitrate, extractants mixes, isomolar series method, distribution coefficient, synergistic effect

Для цитирования:

Вальков А.В., Хмелевская Н.Д. Экстракция редкоземельных элементов смесями изомеров трибутилфосфата с нитратом триалкилметиламмония. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2018. Т. 61. Вып. 7. С. 55–61

For citation:

Val'kov A.V., Khmelevskaya N.D. Extraction of rare-earth elements by mixes of isomers of tributylphosphate with nitrate trialkylmethylammonium. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2018. V. 61. N 7. P. 55–61

ВВЕДЕНИЕ

Редкоземельные элементы (РЗЭ) являются основой для создания обширного спектра современных инновационных материалов. В технологии РЗЭ широко применяют жидкостную экстракцию,

как для концентрирования, так и для разделения суммы РЗЭ на индивидуальные элементы [1-5]. Ассортимент органических реагентов, используемых в гидрометаллургии различных элементов, относительно невелик. Многие технические решения по

концентрированию и разделению РЗЭ разработаны с использованием двух катионообменных [6-7], катионообменных и нейтральных [8-9,12], анионообменных и катионообменных [10-11,13], анионообменных и нейтральных [14-16] смесей экстрагентов. Ранее [17-18] обоснована эффективность смесей нейтральных фосфорорганических соединений (НФОС), например, ТБФ, с нитратами четвертичных аммониевых оснований (ЧАО) для экстракции РЗЭ из нитратных растворов. Повышение эффективности связано с тем, что коэффициенты распределения нитратов РЗЭ при экстракции три-н-бутилфосфатом (ТБФ) возрастают с увеличением атомного номера РЗЭ, а при экстракции нитратом ЧАО – уменьшаются, и изменение состава смесей позволяет регулировать их экстракционную способность в широком диапазоне.

Целью настоящей работы явилось исследование экстракции некоторых нитратов РЗЭ смесями ряда изомеров трибутилфосфата с нитратом триалкилметиламмония (ТАМАН) с использованием метода изолярических серий.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Экстракцию проводили по стандартной методике перемешиванием водной и органической фаз в делительной воронке в течение 5 мин при температуре 20 ± 2 °С. Содержание основного вещества в ТАМАН и изомерах ТБФ составляло более 99% масс. Использовали азотную кислоту и гидроксид аммония квалификации «х.ч.». Содержание микроколичеств РЗЭ определяли фотоколориметрическим методом, а индивидуальных элементов – на спектрометре «Profail plus» с индуктивно-связанной плазмой. Для определения концентрации макроколичеств РЗЭ в растворе осаждали оксалаты РЗЭ с последующим прокаливанием оксалатов до оксидов РЗЭ при температуре 800-850 °С.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Прежде всего, изучены закономерности экстракции изолярическими смесями экстрагентов из водных растворов, содержащих $5 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³ нитрата неодима, 8 моль/дм³ нитрата аммония и pH = 2,6. Полученные результаты иллюстрируются данными, которые приведены на рис. 1 и 2.

Можно видеть, что в изученных системах наблюдается синергизм. Значения синергетного эффекта (S) рассчитывали, как отношение реального коэффициента распределения (Kp) при экстракции смесью экстрагентов к сумме коэффициентов распределения при экстракции каждым из экстрагентов в отдельности. Максимальное значе-

ние синергетный эффект достигает при соотношении [НФОС] : [ТАМАН] = 2 : 1 для ТНБФ, и 4-5:1 для ТиБФ, ТвтБФ (рис. 2). Абсолютная величина синергетного коэффициента в смесях с ТАМАН уменьшается в ряду: ТНБФ > ТиБФ > ТвтБФ, что, по-видимому, связано с ростом стерических затруднений.

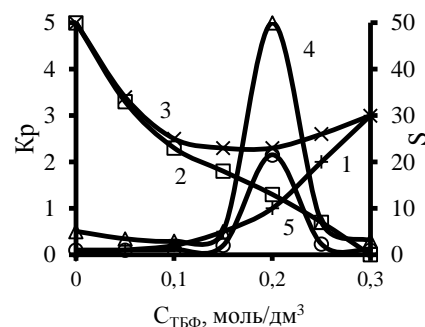


Рис. 1. Изменение коэффициентов распределения неодима при экстракции ТАМАН (1), ТНБФ (2), расчетного значения в предположении аддитивности (3), при экстракции их смесью $Kp \cdot 10^{-1}$ (4) и изменение синергетного эффекта (5) от состава органической фазы. Концентрация нитрата аммония в водной фазе – 8 моль/дм³, нитрата неодима – $5 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³, pH = 2,6
Fig. 1. The change in the neodymium distribution coefficients upon extraction of ТАМАН (1), ТBP (2), of calculated value in the assumption of additivity (3), at extraction by their mix $Kp \cdot 10^{-1}$ (4), and the change in the synergistic effect (5) on the composition of the organic phase. The concentration of ammonium nitrate in the aqueous phase is 8 mol/dm³, neodymium nitrate is $5 \cdot 10^{-4}$ mol/dm³, pH = 2.6

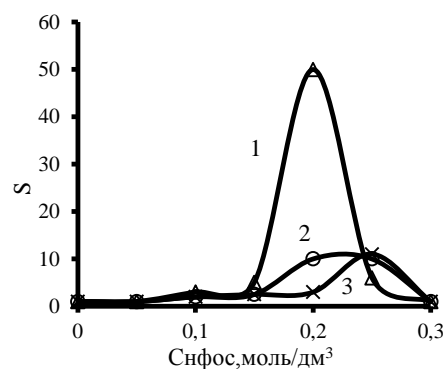


Рис. 2. Изменение синергетного эффекта при экстракции нитрата неодима смесями ТАМАН и ТНБФ (1), ТАМАН и ТиБФ (2), ТАМАН и ТвтБФ (3) от состава органической фазы. Концентрация нитрата аммония в водной фазе равна 8 моль/дм³, нитрата неодима $5 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³, pH = 2,6
Fig. 2. Change in synergistic effect at neodymium nitrate extraction by mixes of ТАМАН and ТBP (1), ТАМАН and TiBP (2) ТАМАН and TvtBP (3) on structure of an organic phase. Concentration of ammonium nitrate is equal to 8 mol/dm³ in a water phase, nitrate of neodymium is $5 \cdot 10^{-4}$ mol/dm³, pH = 2.6

Принято считать, что наличие максимума отклонения синергетного эффекта свидетельствует об образовании в органической фазе смешанных сольватов [17]. Однако, метод изолярических серий

применим только при соблюдении определенных условий [19], а именно:

1) ионная сила растворов изомолярной серии сохраняется постоянной;

2) в системе образуется только одно комплексное соединение;

3) химическая реакция между реагирующими веществами не осложняется никакими побочными процессами (диссоциация, ассоциация и т.п.).

Применительно к двухфазным экстракционным системам это означает постоянство коэффициентов активности экстрагируемого соединения в водной фазе, следовательно, и коэффициентов распределения при изменении концентрации экстрагируемого элемента [20]. Однако, как видно из рис. 3, даже для микроконцентраций нитрата неодима коэффициенты распределения изменяются при изменении концентрации нитрата неодима в водной фазе. Если при изменении концентрации РЗЭ в водной фазе изменяется коэффициент распределения, то экспериментально определенный коэффициент распределения есть результат изменения не только концентрации экстрагента, но и содержания РЗЭ в водной фазе, что делает невозможным применение метода изомолярных серий. Корректное применение метода изомолярных серий возможно при отсутствии разнолигандных комплексов в органической фазе, а также диссоциации или ассоциации реагирующих компонентов в органической фазе. В то же время известно, что катионнообменные фосфорорганические экстрагенты при разбавлении мономеризуются, а соли четвертичных аммониевых соединений часто димеризованы [21].

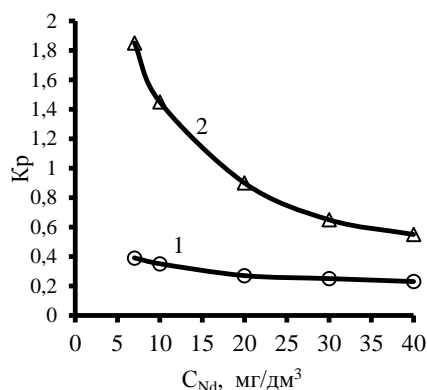


Рис. 3. Изменение коэффициентов распределения нитрата неодима при экстракции 0,3 моль/дм³ раствором ТАМАН (1) и 0,3 моль/дм³ раствором ТБФ (2) в уайт-спирите от содержания неодима в водной фазе. Концентрация нитрата аммония в водной фазе 8 моль/дм³, рН = 3

Fig. 3. Change in coefficients of distribution of nitrate of neodymium at extraction of 0.3 mol/dm³ TAMAN (1) solution and 0.3 mol/dm³ TBP(2) solution in white spirit from the content of neodymium in a water phase. Concentration of nitrate of ammonium in a water phase is 8 mol/dm³, pH = 3

При экстракции макроколичеств и однократном контакте фаз такие изменения еще более значительны: концентрация суммы РЗЭ в каждой точке изомолярной серии различна, содержания индивидуальных элементов в водной фазе так же отличаются по точкам изомолярной серии. При наличии неорганической кислоты или высаливателя, их концентрация в водной фазе изомолярной серии при однократном контакте не сохраняет постоянного значения. Таким образом, не соблюдаются требования корректного применения метода изомолярных серий. В этом случае синергетный эффект проявляется как суммарный результат воздействия различных факторов, и отклонение от аддитивности не является основанием для установления факта образования смешанных сольватов в органической фазе. Для того, чтобы стабилизировать условия в водной фазе, автором данной статьи предлагается проводить экстракцию методом многократного насыщения органической фазы. Органическая фаза в каждой точке изомолярной серии насыщается исходным водным раствором многократно до достижения равновесия. Обычно для этого достаточно 5-6 раз обработать органическую фазу водным раствором. В этом случае состав водной фазы одинаков во всех точках изомолярной серии, т.е. коэффициенты активности и активность всех компонентов водной фазы (в том числе и активность воды) остается постоянной во всех точках изомолярной серии и, по крайней мере, частично удовлетворяются условия корректного применения метода изомолярных серий. Ясно, что при изложенном варианте проведения эксперимента ответственной за отклонения от аддитивности может быть только органическая фаза. Синергетный эффект в этом случае можно рассчитывать как отношение концентраций извлекаемого элемента в органической фазе при экстракции смесью экстрагентов к сумме концентраций при экстракции индивидуальными экстрагентами:

$$S = \frac{C_{см}}{C_1 + C_2}$$

На рис. 4 представлены данные по экстракции нитрата гадолиния изомолярными смесями ТБФ и ТАМАН методом многократного насыщения.

Можно видеть, что экспериментально определенное содержание гадолиния в органической фазе практически совпадает с расчетным значением, отклонения от аддитивности для нитрата гадолиния невелики при постоянной активности всех компонентов в водной фазе и существенно меньше аналогичных значений при экстракции миллиграммовых количеств РЗЭ. Величина синергетного эффекта близка к единице.

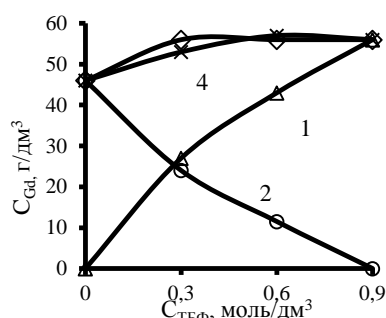


Рис. 4. Изменение содержания нитрата гадолиния в органической фазе при экстракции ТБФ (1), ТАМАН (2), смесью ТАМАН и ТБФ (3), а также расчетное значение при экстракции смесью (4) от состава органической фазы. Содержание гадолиния в водной фазе 260 г/дм³, pH = 2,1
 Fig. 4. Change in the content of gadolinium nitrate in the organic phase during extraction of TBP (1), TAMAN (2), with a mixture of TAMAN and TBP (3), and the calculated value at extraction with mixture (4) on the composition of the organic phase. Content of gadolinium in a water phase is 260 g/dm³, pH = 2.1

При экстракции РЗЭ синергетный эффект для смеси редкоземельных элементов близок к единице, а индивидуальные РЗЭ распределяются в соответствии с особенностями экстракции каждым из экстрагентов в отдельности (таблица). Введение четвертичного аммониевого основания в органическую фазу, содержащую ТБФ, позволяет изменить значение коэффициентов распределения в ряду РЗЭ, с увеличением коэффициентов распределения элементов цериевой и частично иттриевой групп. Для этих элементов наблюдается небольшой синергетный эффект, который изменяется в пределах 1,2-1,8.

Одновременно элементы иттриевой группы извлекаются с небольшим антисинергетным эффектом (S = 0,7-0,9). Незначительное увеличение синергетного эффекта для цериевых и уменьшение для иттриевых РЗЭ объясняется перераспределением элементов внутри группы лантанидов, связанное с преимущественной экстракцией цериевых РЗЭ.

Можно полагать, что отклонение от аддитивности при экстракции микроколичеств связано с проявлением стерического эффекта. При наличии

свободных экстрагентов пространственное распределение сольватированных молекул при экстракции смесью экстрагентов может быть реализовано с минимизацией энергии. Энергетическая разница такой пространственной ориентации невелика (4-5 ккал/моль) [22] и носит чисто энтропийный характер. При насыщении экстрагента содержание РЗЭ в органической фазе практически соответствует стехиометрическому соотношению. В отсутствие свободных экстрагентов синергизм не имеет места.

Таблица

Изменение синергетного эффекта в ряду РЗЭ при экстракции смесями экстрагентов (содержание суммы РЗЭ в водной фазе 150 г/дм³, pH = 2,3)
 Table. Change of synergistic effect in REE series at extraction by mixes of extractants (the content of the sum of REE in a water phase is 150 g/dm³, pH = 2.3)

Состав органической фазы, моль/дм ³	Редкоземельные элементы								
	La	Pr	Nd	Sm	Eu	Tb	Dy	Er	Y
ТАМАН 0,5+ +ТиБФ 1,5	1,2	1,75	1,9	0,85	0,75	0,55	0,50	0,40	1,0
ТАМАН 0,2+ +ТиБФ 1,8	1,1	1,45	1,55	1,0	1,0	0,9	0,85	0,81	0,90

ВЫВОДЫ

Изучена экстракция нитратов РЗЭ изомольными смесями изомеров трибутилфасфата и ТАМАН и установлено, что абсолютное значение синергетного эффекта уменьшается в ряду: ТБФ > ТиБФ > ТвТБФ.

Для изучения отклонений от аддитивности при экстракции смесями экстрагентов с использованием метода изомольных смесей предложен способ многократного насыщения органической фазы.

Высказано предположение об отсутствии условий для образования устойчивых разнолигандных комплексов при экстракции редкоземельных элементов в области насыщения, т.е. в условиях реализации процесса разделения РЗЭ в многоступенчатых противоточных каскадах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Сарычев Г.А., Стриханов М.Н. Освоение сырьевых и техногенных источников редкоземельных металлов, программный метод и комплексный подход к созданию производственных РЗМ-мощностей. *Цветные металлы*. 2012. № 3. С. 8-12
2. Manis Kumar Jha, Archana Kumari, Rekha Panda, Jyothi Rajesh Kumar, Kyoungkeun Yoo, Jin Young Lee. Review on hydrometallurgical recovery of rare earth metals. *Hydrometallurgy*. 2016. V. 161. P. 77-101. DOI: 10.1016/j.hydromet.2016.01.003.

REFERENCES

1. Sarychev G.A., Strikhanov M.N. Development of raw and technogenic sources of rare-earth metals, a program method and an integrated approach to creation of production RZM-capacities. *Tsvetnye Metall*. 2012. N 3. P. 8-12 (in Russian).
2. Manis Kumar Jha, Archana Kumari, Rekha Panda, Jyothi Rajesh Kumar, Kyoungkeun Yoo, Jin Young Lee. Review on hydrometallurgical recovery of rare earth metals. *Hydrometallurgy*. 2016. V. 161. P. 77-101. DOI: 10.1016/j.hydromet.2016.01.003.

3. **Radhika S., Nagaphani Kumar B., Lakshmi Kantam M., Ramachandra Reddy B.** Liquid–liquid extraction and separation possibilities of heavy and light rare-earths from phosphoric acid solutions with acidic organophosphorus reagents. *Separat. Purificat. Technol.* 2010. V. 75. N 3, P. 295-302. DOI: 10.1016/j.seppur.2010.08.018.
4. **Anitha M., Kotekar M.K., Singh D.K., Vijayalakshmi R., Singh H.** Solvent extraction studies on rare earths from chloride medium with organophosphorous extractant dinonylphenyl phosphoric acid. *Hydrometallurgy.* 2014. V. 146. P. 128-132. DOI: 10.1016/j.hydromet.2014.03.015.
5. **Xianglan Wang, Wei Li, Deqian Li** Extraction and stripping of rare earths using mixtures of acidic phosphorus-based reagents. *J. Rare Earth.* 2011. V. 29. N 5. P. 413-415. DOI: 10.1016/S1002-0721(10)60470-X.
6. **Qiong Jia, Shanshan Tong, Zhiying Li, Weihong Zhou, Hongfei Li, Shulan Meng.** Solvent extraction of rare earth elements with mixtures of sec-octylphenoxy acetic acid and bis(2,4,4-trimethylpentyl) dithiophosphinic acid. *Separat. Purificat. Technol.* 2009. V. 64. Issue 3. P. 345-350
7. **Torkaman R., Moosavian M.A., Torab-Mostaedi M., Safdari J.** Solvent extraction of samarium from aqueous nitrate solution by Cyanex301 and D2EHPA. *Hydrometallurgy.* 2013. V. 137. P. 101-107. DOI: 10.1016/j.hydromet.2013.04.005.
8. **Fengyun Zhang, Amin Wang, Fengmin Zhou, Jingjie Dai, Wenyuan Wu.** Behavior of a synergistic system in the extraction of Pr(III) from chloride medium using di-2-ethylhexyl phosphoric acid and 2-ethylhexylphosphonic mono-2-ethylhexyl ester. *Separat. Sci. Technol.* 2017. V. 52. Issue 6. P. 1015-1021. DOI: 10.1080/01496395.2017.1281301.
9. **Shanshan Tong, Xiaowei Zhao, Naizhong Song, Qiong Jia, Weihong Zhou, Wuping Liao.** Solvent extraction study of rare earth elements from chloride medium by mixtures of sec-nonylphenoxy acetic acid with Cyanex301 or Cyanex 302. *Hydrometallurgy.* 2009. V. 100. Issues 1–2, P. 15-19. DOI: 10.1016/j.hydromet.2009.09.006.
10. **Yang Liu, Ho Seok, Jeon Man, Seung Lee.** Solvent extraction of Pr and Nd from chloride solution by the mixtures of Cyanex 272 and amine extractants. *Hydrometallurgy.* 2014. V. 150. P. 61-67. DOI: 10.1016/j.hydromet.2014.09.015.
11. **Renata D., Abreu C., Morais A.** Study on separation of heavy rare earth elements by solvent extraction with organophosphorus acids and amine reagents. *Mineral. Eng.* 2014. V. 61. P. 82-87. DOI: 10.1016/j.mineng.2014.03.015.
12. **Nagaphani Kumar, Batchu Ho, Seok Jeon Man Seung Lee.** Solvent extraction of praseodymium(III) from chloride solutions by a mixture of Cyanex 301 and LIX 63. *J. Indust. Eng. Chem.* 2015. V. 26-25. P. 286-290. DOI: 10.1016/j.jiec.2014.11.042.
13. **Miaomiao Tian, Naizhong Song, Dingding Wang, Xinjun Quan, Qiong Jia, Wuping Liao, Li Lin.** Applications of the binary mixture of sec-octylphenoxyacetic acid and 8-hydroxyquinoline to the extraction of rare earth elements. *Hydrometallurgy.* 2012. V. 111–112. P. 109-113. DOI: 10.1016/j.hydromet.2011.11.002.
14. **Miaomiao Tian, Qiong Jia, Wuping Liao.** Studies on synergistic solvent extraction of rare earth elements from nitrate medium by mixtures of 8-hydroxyquinoline with Cyanex 301 or Cyanex 302. *J. Rare Earth.* 2013. V. 31. Issue 6. P. 604-608.
15. **Feng Xie, Ting An Zhang, Dreisinger D., Doyle F.** A critical review on solvent extraction of rare earths from aqueous solutions. *Mineral. Eng.* 2014. V. 56. P. 10-28.
16. **Dongbei Wu, Qian Zhang, Borong Bao.** Synergistic Effects in Extraction and Separation of Praseodymium(III) and Neodymium(III) with 8-Hydroxyquinoline in the Presence of
3. **Radhika S., Nagaphani Kumar B., Lakshmi Kantam M., Ramachandra Reddy B.** Liquid–liquid extraction and separation possibilities of heavy and light rare-earths from phosphoric acid solutions with acidic organophosphorus reagents. *Separat. Purificat. Technol.* 2010. V. 75. N 3, P. 295-302. DOI: 10.1016/j.seppur.2010.08.018.
4. **Anitha M., Kotekar M.K., Singh D.K., Vijayalakshmi R., Singh H.** Solvent extraction studies on rare earths from chloride medium with organophosphorous extractant dinonylphenyl phosphoric acid. *Hydrometallurgy.* 2014. V. 146. P. 128-132. DOI: 10.1016/j.hydromet.2014.03.015.
5. **Xianglan Wang, Wei Li, Deqian Li** Extraction and stripping of rare earths using mixtures of acidic phosphorus-based reagents. *J. Rare Earth.* 2011. V. 29. N 5. P. 413-415. DOI: 10.1016/S1002-0721(10)60470-X.
6. **Qiong Jia, Shanshan Tong, Zhiying Li, Weihong Zhou, Hongfei Li, Shulan Meng.** Solvent extraction of rare earth elements with mixtures of sec-octylphenoxy acetic acid and bis(2,4,4-trimethylpentyl) dithiophosphinic acid. *Separat. Purificat. Technol.* 2009. V. 64. Issue 3. P. 345-350
7. **Torkaman R., Moosavian M.A., Torab-Mostaedi M., Safdari J.** Solvent extraction of samarium from aqueous nitrate solution by Cyanex301 and D2EHPA. *Hydrometallurgy.* 2013. V. 137. P. 101-107. DOI: 10.1016/j.hydromet.2013.04.005.
8. **Fengyun Zhang, Amin Wang, Fengmin Zhou, Jingjie Dai, Wenyuan Wu.** Behavior of a synergistic system in the extraction of Pr(III) from chloride medium using di-2-ethylhexyl phosphoric acid and 2-ethylhexylphosphonic mono-2-ethylhexyl ester. *Separat. Sci. Technol.* 2017. V. 52. Issue 6. P. 1015-1021. DOI: 10.1080/01496395.2017.1281301.
9. **Shanshan Tong, Xiaowei Zhao, Naizhong Song, Qiong Jia, Weihong Zhou, Wuping Liao.** Solvent extraction study of rare earth elements from chloride medium by mixtures of sec-nonylphenoxy acetic acid with Cyanex301 or Cyanex 302. *Hydrometallurgy.* 2009. V. 100. Issues 1–2, P. 15-19. DOI: 10.1016/j.hydromet.2009.09.006.
10. **Yang Liu, Ho Seok, Jeon Man, Seung Lee.** Solvent extraction of Pr and Nd from chloride solution by the mixtures of Cyanex 272 and amine extractants. *Hydrometallurgy.* 2014. V. 150. P. 61-67. DOI: 10.1016/j.hydromet.2014.09.015.
11. **Renata D., Abreu C., Morais A.** Study on separation of heavy rare earth elements by solvent extraction with organophosphorus acids and amine reagents. *Mineral. Eng.* 2014. V. 61. P. 82-87. DOI: 10.1016/j.mineng.2014.03.015.
12. **Nagaphani Kumar, Batchu Ho, Seok Jeon Man Seung Lee.** Solvent extraction of praseodymium(III) from chloride solutions by a mixture of Cyanex 301 and LIX 63. *J. Indust. Eng. Chem.* 2015. V. 26-25. P. 286-290. DOI: 10.1016/j.jiec.2014.11.042.
13. **Miaomiao Tian, Naizhong Song, Dingding Wang, Xinjun Quan, Qiong Jia, Wuping Liao, Li Lin.** Applications of the binary mixture of sec-octylphenoxyacetic acid and 8-hydroxyquinoline to the extraction of rare earth elements. *Hydrometallurgy.* 2012. V. 111–112. P. 109-113. DOI: 10.1016/j.hydromet.2011.11.002.
14. **Miaomiao Tian, Qiong Jia, Wuping Liao.** Studies on synergistic solvent extraction of rare earth elements from nitrate medium by mixtures of 8-hydroxyquinoline with Cyanex 301 or Cyanex 302. *J. Rare Earth.* 2013. V. 31. Issue 6. P. 604-608.
15. **Feng Xie, Ting An Zhang, Dreisinger D., Doyle F.** A critical review on solvent extraction of rare earths from aqueous solutions. *Mineral. Eng.* 2014. V. 56. P. 10-28.
16. **Dongbei Wu, Qian Zhang, Borong Bao.** 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. 46 (19). P. 6320–6325. DOI: 10.1021/ie070098r.
17. **Yang Liu, Ho Seok, Jeon Man, Seung Lee.** Solvent extraction of Pr and Nd from chloride solutions using ternary extractant system of Cyanex 272, Alamine 336 and TBP. *J. Indust. Eng. Chem.* 2015. V. 31. 25. P. 74-79.
 18. **Raju Banda, Hoseok Jeon, Manseung Lee.** Solvent extraction separation of Pr and Nd from chloride solution containing La using Cyanex 272 and its mixture with other extractants. *Separat. Purificat. Technol.* 2012. V. 98. P. 481-487. DOI: 10.1016/j.seppur.2012.08.015.
 19. **Водолазкая Н.А., Чернышева О.С.** Ионные равновесия в организованных растворах. Методические рекомендации к лабораторным и практическим работам. Харьков: ХНУ. 2015. 72 с.
 20. **Фомин В.В.** Химия экстракционных процессов. М.: Атомиздат. 1960. С. 54.
 21. **Сальникова Е.В., Стряпков А.В.** Влияние природы амина на экстракцию редкоземельных элементов их смесями с алкилфосфорными экстрагентами. *Вестн. Оренбург. гос. ун-та.* 2004. № 5. С. 121-124.
 22. **Зайчиков А.М., Крестьянинов М.А.** Структурно-термодинамические характеристики и межмолекулярные взаимодействия в водных растворах гексаметилфосфортриамида. *Журн. структур. химии.* 2009. Т. 50. № 4. С. 676-684.
17. **Yang Liu, Ho Seok, Jeon Man, Seung Lee.** Solvent extraction of Pr and Nd from chloride solutions using ternary extractant system of Cyanex 272, Alamine 336 and TBP. *J. Indust. Eng. Chem.* 2015. V. 31. 25. P. 74-79.
 18. **Raju Banda, Hoseok Jeon, Manseung Lee.** Solvent extraction separation of Pr and Nd from chloride solution containing La using Cyanex 272 and its mixture with other extractants. *Separat. Purificat. Technol.* 2012. V. 98. P. 481-487. DOI: 10.1016/j.seppur.2012.08.015.
 19. **Vodolazkaya N.A., Chernysheva O.S.** Ionic equilibria in organized solutions. Methodical recommendations for laboratory and practical work. Kharkov: KhNU. 2015. 72 p. (in Russian).
 20. **Fomin V.V.** Chemistry of extraction processes. M.: Atomizdat. 1960. P. 54 (in Russian).
 21. **Salnikova E.V., Stryapkov A.V.** The influence of the nature of the amine on the extraction of rare-earth elements by their mixtures with alkylphosphoric extractants. *Vestn. Orenburg. Gos. Un-ta.* 2004. N 5. P. 121-124 (in Russian).
 22. **Zaiychikov A.M., Krestyaninov M.A.** Structural-thermodynamic characteristics and intermolecular interactions in aqueous solutions of hexamethylphosphoric triamide. *Zhurn. Struct. Khimii.* 2009. V. 50. N 4. P. 676-684 (in Russian).

Поступила в редакцию 25.10.2017
Принята к опубликованию 04.06.2018

Received 25.10.2017
Accepted 04.06.2018