

ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF INORGANIC MATERIALS

ISSN 2410-6593 (Print), ISSN 2686-7575 (Online)

<https://doi.org/10.32362/2410-6593-2020-15-4-51-58>



УДК 541.124.127: 66.081

ОРИГИНАЛЬНАЯ СТАТЬЯ

Жидкостная экстракция европия(III) из техногенных растворов с использованием поверхностно-активного вещества

Н.В. Джевага, О.А. Лобачева[@]

Санкт-Петербургский Горный университет, Санкт-Петербург, 199106 Россия

[@]Автор для переписки, e-mail: Olga-59@yandex.ru

Цели. Литературные данные свидетельствуют о сложности извлечения и разделения редкоземельных металлов экстракционными методами и доказывают необходимость многостороннего и детального изучения данных процессов. Перспективным является осуществление экстракции с применением поверхностно-активного вещества и термодинамическим обоснованием полученных технологических величин. Инновационной идеей научного исследования является применение экстракционного метода для извлечения и разделения редкоземельных металлов из низкоконцентрированных растворов. Экспериментально изучен процесс извлечения европия(III) из азотнокислых растворов в форме додецилсульфатов экстракцией. Исследования ориентированы на изучение основных и альтернативных источников редкоземельных металлов, способов их извлечения и разделения.

Методы. Процесс проводили на верхнеприводном экстракторе ES-8300 D в течение 30 мин со скоростью около 700 об/мин. Для определения формы экстрагируемых солей в органической фазе применяли метод инфракрасной спектроскопии (спектрометр Nicolet 6700). Экстракцию изучали в растворах с единичными катионами и с комбинацией целевого компонента и интерферирующих катионов. Для последних растворов концентрации экстрагируемых элементов в совместном присутствии в водной фазе определяли методом оптической эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой на спектрометре ICPE-9000 (Shimadzu). Калибровка спектрометра проводилась по стандартным образцам для ICP CertiPUR (Merck).

Результаты. Получены зависимости коэффициентов распределения и разделения редкоземельных металлов в процессе экстракционных процессов от величины pH равновесной водной фазы с установлением и термодинамическим обоснованием формы извлекаемых соединений. Установлено, что в процессе экстракции минимальная концентрация целевого компонента в водной фазе наблюдается при pH = 4.0. В целом на всем интервале исследуемого диапазона pH водной фазы зависимость коэффициента распределения от величины кислотности среды выражена слабо. По результатам анализа спектров отработанного и чистого изооктилового спирта сделано заключение, что додецилсульфаты европия извлекаются в органическую фазу в виде сольватов $\text{Eu}(\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{OSO}_3)_3$.

Выводы. Экспериментально показана возможность извлечения европия(III) из азотнокислых растворов в форме додецилсульфатов экстракцией. Преимуществами предлагаемого метода являются возможность избирательного извлечения целевого компонента из

разбавленных техногенных растворов и использование поверхностно-активного вещества (додецилсульфата натрия). Эффективность извлечения додецилсульфатов европия при экстракции максимальна в исследуемом диапазоне pH от 2.0 до 7.5, что отражает слабую зависимость от кислотности водной фазы. Кроме того, в сильнощелочной области pH эффективность извлечения экстракцией понижается.

Ключевые слова: экстракция, редкоземельные элементы, эффективность извлечения, коэффициенты распределения и разделения, додецилсульфат натрия.

Для цитирования: Джевага Н.В., Лобачева О.Л. Жидкостная экстракция европия(III) из техногенных растворов с использованием поверхностно-активного вещества. *Тонкие химические технологии*. 2020;15(4):51-58. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2020-15-4-51-58>

RESEARCH ARTICLE

Solvent extraction of europium(III) from technogenic solutions with the use of surfactants

Natalia V. Dzhevaga, Olga L. Lobacheva[@]

Saint Petersburg Mining University, Saint Petersburg, 199106 Russia

[@]Corresponding author, e-mail: Olga-59@yandex.ru

Objectives. The extraction and separation of rare-earth metals is a complicated process that requires a multidisciplinary and detailed investigation. Liquid-liquid extraction with the use of surfactant, along with the thermodynamic analysis of the parameters is considered a promising approach. The extraction and separation of rare-earth metals from low-concentration solutions represents an attractive research opportunity. The extraction of europium(III) from nitric acid solutions in the form of dodecyl sulfates has been experimentally studied. This work focuses on the study of fundamental and alternative sources of rare-earth metals and their extraction and separation.

Methods. The extraction was performed on a top drive ES-8300 D equipment for 30 min at about 700 rpm. Infrared spectroscopy (Nicolet 6700 spectrometer) was used to determine the type of salts extracted into the organic phase. Extraction was studied in solutions with single cations and with a combination of the target element and interfering cations. For the latter, the concentrations of extracted elements in the aqueous phase were determined by optical emission spectroscopy with inductively coupled plasma on an ICPE-9000 (Shimadzu) spectrometer. The spectrometer was calibrated using standard samples for ICP CertiPUR (Merck).

Results. The dependence of the distribution and separation coefficients of rare-earth metals during extraction on the pH value of the aqueous phase at equilibrium was investigated. Moreover, the form in which the elements are extracted was analyzed based on thermodynamic parameters. The minimum concentration of the target component in the aqueous phase was observed at pH 4.0. In general, the dependence of the distribution coefficient on the pH value of the medium is poorly expressed over the entire range of the pH range of the water phase. Based on the spectra of spent and pure isooctyl alcohol, it was concluded that europium dodecyl sulfates are extracted into the organic phase as $\text{Eu}(\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{OSO}_3)_3$ solvates.

Conclusions. The extraction of europium(III) from nitric acid solutions in the form of dodecyl sulfates was demonstrated. The advantages of the proposed method are the possibility of selective extraction of the target component from dilute solutions and the use of an easily available surfactant (sodium dodecyl sulfate). The efficiency of extraction of europium dodecyl sulfates was maximal in the pH range from 2.0 to 7.5, which reflects a weak dependence on the acidity of the aqueous phase. In addition, in the highly alkaline pH region, the extraction efficiency is reduced.

Keywords: extraction, rare-earth elements, extraction efficiency, distribution and separation coefficients, sodium dodecyl sulfate.

For citation: Dzhevaga N.V., Lobacheva O.L. Solvent extraction of europium(III) from technogenic solutions with the use of surfactants. *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2020;15(4):51-58 (in Russ.). <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2020-15-4-51-58>

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время экстракционные процессы находят все более широкое применение в различных отраслях народного хозяйства [1, 2]. Это объясняется избирательностью и простотой процесса, высокой скоростью его проведения, эффективностью при низких исходных концентрациях катионов металла.

Многие авторы осуществляют изучение экстракционного извлечения редкоземельных металлов карбоновыми кислотами, т. к. их применение в сернокислотной и солянокислотной технологиях переработки редкометалльного сырья в качестве экстрагентов оказывается эффективнее, чем, например, фосфорорганических соединений [1, 2]. Степень извлечения при экстракционном разделении редкоземельных элементов (РЗЭ) и алюминия октил-фенокси изопропионовой кислотой (octyl-phenoxy-isopropionic acid – OPIPA), полученная в работе [3], достигает величины 86.43% с чистотой получаемого продукта 99.69%. Результаты экстракции церия(III) раствором оксина и 2-метилоксина в различных органических растворителях в условиях, приближенных к промышленным (сильнокислый раствор с содержанием серной кислоты 0.3–4.4 моль/кг), представлены в работе [4].

Авторами работы [5] восполнен пробел в исследовании химии экстракции нитратов лантаноидов (III) нафтенатом триалкилбензиламмония. Соотношение фаз составило 2 : 1. Редкоземельные металлы извлекаются в органическую фазу в виде $(R_4N)_2[Ln(NO_3)_3(RCOO)_2]$. В ряду лантан – лютеций экстракция снижается, при этом степень извлечения иттрия значительно ниже, чем у лантаноидов. Возможно использование нафтената триалкилбензиламмония для отделения лантаноидов с меньшим порядковым номером от других лантаноидов и в системах очистки соединений иттрия от лантаноидов.

Перспективным является способ экстракции лантана, тория и иттрия композиционными материалами на основе пористых носителей и жидких экстрагентов. При совместной экстракции тория(IV), лантана(III) и иттрия(III) из водно-солевых растворов композиционным материалом на основе сверхсшитого полистирола триалкиламино нитраты лантана(III) и иттрия(III) практически не поглощаются, а при увеличении концентрации лантана(III) и иттрия(III) в водной фазе повышается содержание нитрата тория(IV) в фазе композиционного материала [6]. Эту систему можно использовать для очистки концентрированных растворов нитратов редкоземельных металлов от примесей тория(IV).

Имеются данные по экстракции редкоземельных металлов из азотнокислых растворов с фторид-ионами [7, 8]. В работе [9] исследовалось экстракционное извлечение катионов циркония(IV) из солянокислых растворов в присутствии фторида

калия 1-октанолом. Метод экстракции возможно применять для извлечения катионов металлов из отработанных промышленных разбавленных растворов (переработка молибденовых, медных, медно-никелевых руд, апатит-нефелиновых, эвдиалитовых руд, красных шламов).

Представленные литературные данные свидетельствуют о сложности извлечения и разделения редкоземельных металлов экстракционными методами и доказывают необходимость многостороннего и детального изучения данных процессов. Перспективным является осуществление экстракции с применением поверхностно-активного вещества (ПАВ) и термодинамическим обоснованием полученных технологических величин.

Первостепенными задачами в рамках данной работы являются:

- разработка методов извлечения и разделения редкоземельных металлов экстракционными методами с использованием ПАВ и экспериментальным обоснованием коэффициентов распределения, разделения и степени извлечения с последующим их внедрением в промышленную переработку низкоконцентрированного минерального сырья;
- изучение зависимостей коэффициентов распределения и разделения редкоземельных металлов в процессе экстракционных процессов от pH водной фазы с установлением и термодинамическим обоснованием формы извлекаемых соединений.

При извлечении редкоземельных металлов из водных растворов предлагается в качестве поверхностно-активного вещества использовать додецилсульфат натрия (NaDS), известный как вспениватель и собиратель, который обладает по сравнению с другими ПАВ рядом преимуществ. Додецилсульфат натрия нетоксичен (IV класс опасности), дешев. Для осуществления процесса необходимы количества NaDS, соответствующие стехиометрии химической реакции. NaDS возможно применять в широких диапазонах кислотности жидкой фазы. Его можно регенерировать из продуктов. По сравнению с аналогичными ПАВ, степени извлечения редкоземельных металлов додецилсульфатом натрия имеют максимальные значения [10–12].

Исследования, представленные в данной работе, в настоящее время ориентированы на изучение основных и альтернативных источников редкоземельных металлов, способов их извлечения и разделения. Согласно литературным данным [13–18] рентабельными источниками редкометалльного сырья являются минералы бастнезит $Ln(CO_3)F$ (70–75%), монацит $LnPO_4$ (55–60%), лопарит $NaCaLn(TiO_3)_2(NbO_3)_2$ (30–35%), ксенотим (Y, Eu, Gd) PO_4 (55–60%). Альтернативными источниками редкоземельных металлов являются бедные техногенные отходы, получаемые при

производстве промышленных материалов, конвертерные пыли, шлаки, красные шламы алюминиевого производства, бедное минеральное сырье.

Современные технологии получения редкометалльного сырья ориентированы на получение редкоземельных металлов из минералов различных месторождений полезных ископаемых. На современном этапе развития промышленности Россия не располагает собственными запасами чистого редкометалльного сырья, такими как бастнезит, монацит, ксенотим, на базе которых работает редкоземельная промышленность за рубежом. В Российской Федерации наиболее доступными и эффективными для переработки являются бедные ловозерские лопаритовые, эвдиалитовые и хибинские апатит-нефелиновые руды на Кольском полуострове. Редкоземельная промышленность России в настоящее время работает на производстве редкоземельных металлов при разработке новых месторождений, что далеко недостаточно для обеспечения растущих потребностей в редких металлах и их производных. Для развития российской редкометалльной промышленности особое внимание следует уделять попутному извлечению индивидуальных редкоземельных металлов при переработке поликомпонентных руд, а не на разработку новых месторождений. Комплексное использование минерального сырья – это важнейшее направление ресурсосбережения в новом тысячелетии. Поскольку особую ценность имеют разделенные чистые редкоземельные металлы, то актуальной проблемой является повышение эффективности извлечения и разделения близких по физико-химическим свойствам редкоземельных металлов, которое позволит снизить себестоимость индивидуальных редкоземельных металлов и их соединений и расширить возможности их применения [13–18].

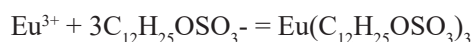
Инновационной идеей представленного научного исследования является применение экстракционного метода для извлечения и разделения редкоземельных металлов из низкоконцентрированных растворов. Преимуществами предлагаемого метода перед существующими аналогами являются возможность избирательного извлечения целевого компонента из разбавленных техногенных растворов и использование распространенных поверхностно-активных веществ.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Все реагенты, используемые в данной работе, являются химически чистыми и имеют сертификат качества. Нитратный раствор европия концентрацией 0.01 М был приготовлен путем растворения навески $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ чистотой 99.9% дистиллированной водой. Из этого раствора были приготовлены все последующие рабочие растворы путем разбавления до

концентрации 0.001 М. Точное значение концентрации исходного раствора проверяли путем титрования пробы Трилоном Б с индикатором ксиленоловый оранжевый. Растворы $\text{Er}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ho}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ для суммарного извлечения РЗЭ были приготовлены и оттитрованы аналогичными способами. В качестве ПАВ использовали додецилсульфат натрия для биохимии (NaDS , $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{OSO}_3\text{Na}$) производства *Acros Organics* (США) чистотой 99%. В ходе эксперимента к рабочему раствору добавляли навеску сухого NaDS . Азотная кислота и гидроксид натрия, используемые до установления нужного значения pH, использовались свежеприготовленные. Изеоктиловый спирт (2-этил-1-гексанол) чистотой 96%, используемый в качестве экстрагента, произведен фирмой *Aldrich* (США).

Извлечение додецилсульфатов европия в органическую фазу проводили методом жидкостной экстракции. В качестве экстрагента использовали изеоктиловый спирт. Додецилсульфат натрия использовали в качестве «транспортного агента» катионов европия из водной фазы в органическую. Додецилсульфат натрия добавляли в раствор в соответствии со стехиометрией реакции:



Его концентрация равнялась 0.003 М. Порционным добавлением раствора щелочи NaOH 1 н. или разбавленной азотной кислоты HNO_3 доводили pH до определенного значения. Величину pH водных растворов определяли с помощью pH-метра «pH-150 MA» (*AQUA-LAB*, Россия).

Объемы водной и органической фаз соответственно были равны 200 мл и 5 мл. Процесс проводили на верхнеприводном экстракторе ES-8300 D (*ЭКРОСХИМ*, Россия) в течение 30 мин со скоростью около 700 об/мин. Параметры проведения процесса экстракции установлены экспериментально и позволяют достигнуть максимальных результатов. Методом инфракрасной спектроскопии на спектрометре Nicolet 6700 (*Thermo Fisher Scientific*, США) определяли форму экстрагируемых солей в органической фазе.

Экстракционное извлечение катионов европия(III) в совместном присутствии с катионами гольмия(III), эрбия(III) и самария(III) проводили по методике, описанной выше. Рабочие растворы, содержащие в совместном присутствии Sm^{3+} , Eu^{3+} , Ho^{3+} и Er^{3+} , готовились путем смешивания 50 мл раствора каждого элемента концентрацией 0.001 М. Объем раствора итоговой суммарной концентрации 0.001 М составлял 200 мл. Определение концентрации экстрагируемых элементов в совместном присутствии в водной фазе проводили методом оптической эмиссионной

спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой на спектрометре ICPE-9000 (*Shimadzu*, Япония). Калибровка спектрометра проводилась по стандартным образцам для ICP CertiPUR (*Merck*, Германия).

Содержание катионов европия, извлеченных в органическую фазу в процессе экстракции из индивидуальных растворов, определяли по разности концентраций в исходной и равновесной водной фазах с учетом отношения объемов фаз:

$$C_{org} = \frac{(C_0 - C_{aq}) \cdot V_{aq}}{V_{org}}, \quad (1)$$

где C_0 – исходное содержание катионов европия в водной фазе, моль/л; C_{org} – концентрация катионов европия в органической фазе, моль/л; C_{aq} – концентрация катионов европия в водной фазе, моль/л; V_{org} – объем органической фазы, мл; V_{aq} – объем водной фазы, мл.

Коэффициент распределения катионов европия(III) в индивидуальных растворах ($K_{распр}$) и в присутствии гольмия(III), эрбия(III) и самария(III) ($K_{распр\Sigma}$) вычисляли как отношение молярных концентраций целевого компонента в органической и водной фазах согласно [16].

Степень извлечения была вычислена по уравнению:

$$\alpha = \frac{C_{org} \cdot V_{org}}{C_{aq} \cdot V_{aq} + C_{org} \cdot V_{org}} \cdot 100\% \quad (2)$$

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В таблице 1 представлены результаты экстракционного извлечения додецилсульфатов европия из нитратных растворов в интервале pH 2.0–11.0. Как видно из экспериментальных данных, максимальный коэффициент распределения при экстракции наблюдается при pH = 4.0.

Согласно результатам работ [11, 12] энергия Гиббса образования моногидроксокомплексов $\text{Eu}(\text{OH})^{2+}$ из элементов $\Delta_f G_{298}^0$ и из ионов $\Delta_{compl} G_{298}^0$ составляет 782.60 и 47.42 кДж/моль, соответственно, гидроксида $\text{Eu}(\text{OH})_3$ 1199.11 кДж/моль и 149.23 кДж/моль, соответственно; pH комплексообразования pH_{compl} составляет 5.80, а pH гидратообразования pH_{hydr} 6.52, т. е. это значения pH, при которых начинается образование гидроксокомплексов $\text{Eu}(\text{OH})^{2+}$ и гидроксидов $\text{Eu}(\text{OH})_3$.

В процессе экстракции минимальная концентрация целевого компонента в водной фазе наблюдается при pH = 4.0. В целом на всем интервале исследуемого диапазона pH водной фазы зависимость коэффициента распределения от величины кислотности среды выражена слабо. По результатам анализа спектров отработанного и чистого изооктилового спирта установлено, что додецилсульфаты европия извлекаются в органическую фазу в виде сольватов $\text{Eu}(\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{OSO}_3)_3$ (Рис. 1 и 2). Взаимодействие молекул спирта с катионами европия подтверждается сдвигом частоты валентных колебаний $\nu_{\text{O-H}}$. При этом в нитратных растворах, не содержащих додецилсульфат натрия, извлечения катионов европия не происходит из-за отсутствия экранирования целевого компонента неполярными углеводородными радикалами.

Эффективность извлечения додецилсульфатов европия при экстракции максимальна в исследуемом диапазоне pH от 2.0 до 7.5, что отражает слабую зависимость от кислотности водной фазы. В сильнощелочной области pH эффективность извлечения экстракцией понижается.

В таблице 2 представлены результаты экспериментального исследования экстракции додецилсульфатов европия изооктиловым спиртом в качестве экстрагента в совместном присутствии с эрбием(III), самарием(III) и гольмием(III)).

Согласно полученным результатам, при экстракции РЗЭ из индивидуальных растворов максимальные коэффициенты распределения соответствуют pH 4.0–4.5, при которых РЗЭ извлекаются

Таблица 1. Результаты экспериментального исследования экстракции катионов европия(III)
Table 1. Europium(III) cation extraction

pH	$\frac{[\text{Eu}^{3+}]_{aq} \times 10^4 \text{ моль/кг}}{[\text{Eu}^{3+}]_{aq} \times 10^4 \text{ mol/kg}}$	$\frac{[\text{Eu}^{3+}]_{org} \times 10^2 \text{ моль/кг}}{[\text{Eu}^{3+}]_{org} \times 10^2 \text{ mol/kg}}$	$\frac{K_{распр}}{K_{distr}}$
3.0	1.93	3.88	200.5
3.5	1.82	3.93	216.1
4.0	1.70	3.99	233.9
4.5	1.84	3.92	213.8
5.0	1.97	3.86	196.3
5.5	1.94	3.87	199.4
6.0	1.93	3.88	201.5

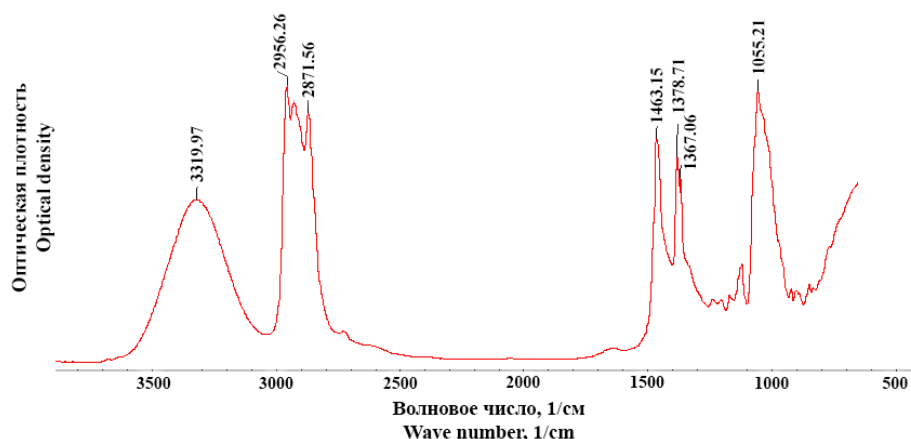


Рис. 1. Спектр поглощения изооктилового спирта.

Fig. 1. Absorption spectrum of isooctyl alcohol.

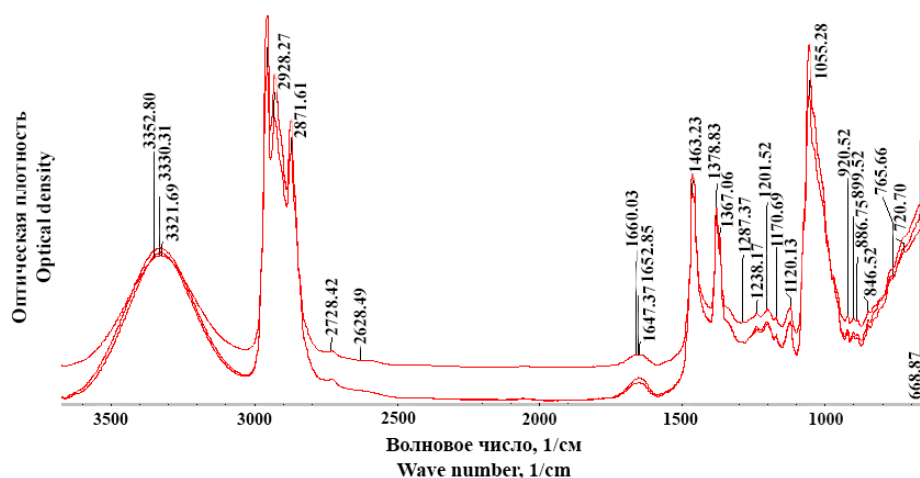


Рис. 2. Спектр поглощения экстракта Eu.

Fig. 2. Absorption spectrum of Eu extract.

Таблица 2. Коэффициенты распределения катионов редкоземельных элементов (III) в зависимости от pH раствора в процессе экстракции в совместном присутствии ($K_{распр\Sigma}$) и индивидуально ($K_{распр}$)

Table 2. Coefficients of distribution of rare-earth elements (III) cations depending on the pH for extraction in the presence of interfering cations ($K_{дистр\Sigma}$) and individually ($K_{дистр}$)

pH	Sm		Eu		Ho		Er	
	$K_{распр\Sigma}$	$K_{распр}$	$K_{распр\Sigma}$	$K_{распр}$	$K_{распр\Sigma}$	$K_{распр}$	$K_{распр\Sigma}$	$K_{распр}$
3.0	1437.3	306.9	1355.6	200.5	1282.5	443.1	1355.6	122.9
4.0	1752.4	326.2	1690.9	233.9	1481.9	481.4	1752.4	163.0
5.0	1752.4	426.2	1690.9	196.3	1529.2	404.9	1818.6	147.7
6.0	3091.7	395.6	3300.0	201.5	3300.0	359.6	4512.2	132.1

в органическую фазу в виде спиртовых сольватов средних додецилсульфатов. В результате концентрации додецилсульфата в равновесной водной фазе ничтожно мала. В совместном присутствии коэффициенты распределения РЗЭ возрастают на порядок и максимальны при pH около 6. При этом значении pH РЗЭ находятся в водном растворе в значительной степени в форме моногидроксоком-

плексов $\text{Ln}(\text{OH})^{2+}$ и извлекаются в виде сольватов основных солей $\text{Ln}(\text{OH})(\text{DS})_2 \cdot n\text{ROH}$. Расход додецилсульфата снижается, и равновесие смещается в сторону экстракции.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено исследование экстракции катионов европия(III) из индивидуальных водно-солевых

растворов и в совместном присутствии со сторонними катионами РЗЭ. Согласно полученным результатам для извлечения катионов европия(III) из разбавленных растворов применение метода экстракции оказывается эффективным, например, для концентрирования компонентов при очистке сточных вод. Установлено, что:

а) при pH = 3.0–4.5 максимальное извлечение катионов европия(III) в процессе экстракции достигает 92% с использованием в качестве экстрагента изооктилового спирта;

б) при экстракционном извлечении коэффициент распределения катионов европия(III) существенно возрос при их экстракции в присутствии сторонних ионов по сравнению с извлечением из индивидуальных растворов, и pH максимального извлечения сместился в область больших значений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sharaf M., Yoshida W., Kubota F., Goto M. Selective Extraction of Scandium by a Long Alkyl Chain Carboxylic Acid/Organophosphonic Ester Binary Extractant. *Solvent Extr. Ion Exc.* 2018;36(7):647-657.
<https://doi.org/10.1080/07366299.2018.1532139>
2. Kostikova G.V., Zhilov V.I., Tsivadze A.Y., Sal'nikova E.V. Use of carboxylic acids in the extractive conversion of rare earth chlorides into nitrates. *Russ. J. Inorg. Chem.* 2017;62(7):1003-1006.
<https://doi.org/10.1134/S0036023617070105>
3. Wang Y., Wang Y., Su X., Zhou H., Sun X. Complete separation of aluminium from rare earths using two-stage solvent extraction. *Hydrometallurgy.* 2018;179:181-187.
<https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2018.06.004>
4. Roy S., Basu S. Synergistic extraction of cerium(III)-oxinates in presence of tributyl phosphine oxide. *J. Indian Chem. Soc.* 2015;92(8):1199-1206.
5. Пяртман А.К., Копырин А.А., Жихарев Д.А. Экстракция нитратов лантаноидов(III) и иттрия(III) нафтеном триалкилбензиламмония в толуоле. *Журн. прикл. химии.* 2003;76(1):57-61.
6. Пяртман А.К., Лищук В.В., Кескинов В.А. Экстракция нитратов тория(IV), лантана(III) и иттрия(III) композиционным материалом на основе полимерного носителя и триалкиламина. *Журн. прикл. химии.* 2006;79(8):1280-1284.
7. Wang Y., Ge J., Zhuo W., Guo S., Zhang J. Electrochemical extraction of lanthanum in molten fluoride salts assisted by KF or NaF. *Electrochem. Commun.* 2019;104:106468.
<https://doi.org/10.1016/j.elecom.2019.05.017>
8. Cánovas C.R., Chapron S., Arrachart G., Pellet-Rostaing S. Leaching of rare earth elements (REEs) and impurities from phosphogypsum: A preliminary insight for further recovery of critical raw materials. *J. Clean. Prod.* 2019;219:225-235.
<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.02.104>
9. Kabangu M.J., Lubbe S.J., Crouse P.L. Extraction and Separation of Zirconium Using 1-Octanol. *Mining, Metallurgy & Exploration.* 2020;37(1):93-100.
<https://doi.org/10.1007/s42461-019-0089-z>

Благодарности

Работа выполнена при поддержке стипендией Президента Российской Федерации для молодых ученых и аспирантов, проект СП-347.2019.1 «Инновационный подход к эффективному извлечению редкоземельных элементов ионной флотацией с возможностью их индивидуализации в процессах концентрирования разбавленных растворов техногенного генезиса».

Acknowledgments

The work was supported by the scholarship of the President of the Russian Federation for young scientists and postgraduates, project SP-347.2019.1 "Innovative approach to the effective extraction of rare earth elements by ion flotation with the possibility of their individualization in the processes of concentration of dilute solutions of technogenic Genesis."

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

The authors declare no conflicts of interest.

REFERENCES

1. Sharaf M., Yoshida W., Kubota F., Goto M. Selective Extraction of Scandium by a Long Alkyl Chain Carboxylic Acid/Organophosphonic Ester Binary Extractant. *Solvent Extr. Ion Exc.* 2018;36(7):647-657.
<https://doi.org/10.1080/07366299.2018.1532139>
2. Kostikova G.V., Zhilov V.I., Tsivadze A.Y., Sal'nikova E.V. Use of carboxylic acids in the extractive conversion of rare earth chlorides into nitrates. *Russ. J. Inorg. Chem.* 2017;62(7):1003-1006.
<https://doi.org/10.1134/S0036023617070105>
3. Wang Y., Wang Y., Su X., Zhou H., Sun X. Complete separation of aluminium from rare earths using two-stage solvent extraction. *Hydrometallurgy.* 2018;179:181-187.
<https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2018.06.004>
4. Roy S., Basu S. Synergistic extraction of cerium(III)-oxinates in presence of tributyl phosphine oxide. *J. Indian Chem. Soc.* 2015;92(8):1199-1206.
5. Pyartman A.K., Kopyrin D.A., Zhikharev A.A. Extraction of Lanthanide(III) and Yttrium(III) Nitrates with a Toluene Solution of Trialkylbenzylammonium Naphthenate. *Russ. J. Appl. Chem.* 2003;76(1):55-59.
<https://doi.org/10.1023/A:1023335615099>
6. Pyartman A.K., Lishchuk V.V., Keskinov V.A. Extraction of thorium(IV), lanthanum(III), and yttrium(III) nitrates with a composite solid extractant based on a polymeric support impregnated with trialkylamine. *Russ. J. Appl. Chem.* 2006;79(8):1266-1270.
<https://doi.org/10.1134/S107042720608009X>
7. Wang Y., Ge J., Zhuo W., Guo S., Zhang J. Electrochemical extraction of lanthanum in molten fluoride salts assisted by KF or NaF. *Electrochem. Commun.* 2019;104:106468.
<https://doi.org/10.1016/j.elecom.2019.05.017>
8. Cánovas C.R., Chapron S., Arrachart G., Pellet-Rostaing S. Leaching of rare earth elements (REEs) and impurities from phosphogypsum: A preliminary insight for further recovery of critical raw materials. *J. Clean. Prod.* 2019;219:225-235.
<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.02.104>

10. Lemlich R. Adsorptive bubble separation techniques. N-Y., London: Academic Press; 1972. 244 p.
11. Чиркст Д.Э., Лобачева О.Л., Дзевега Н.В. Термодинамика образования гидроксидов и гидроксокомплексов лантана(III) и гольмия(III). *Журн. физ. химии*. 2011;85(11):2011-2014.
12. Чиркст Д.Э., Лобачева О.Л., Берлинский И.В. Термодинамические свойства гидроксо соединений и механизм ионной флотации церия, европия и иттрия. *Журн. физ. химии*. 2009;83(12):2221-2226.
13. Ksenofontov B.S. Simulation of wastewater treatment in flotation machine. In: AIP Conference Proceedings. 2019;2195(1):020070. <https://doi.org/10.1063/1.5140170>
14. Kubota F., Goto M. Application of ionic liquids for rare-earth recovery from waste electric materials. In book: Waste Electrical and Electronic Equipment Recycling: Aqueous Recovery Methods. 2018. P. 333-356. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102057-9.00012-3>
15. Иваненко В., Корнейков Р., Локшин Э., Петров А. Ионообменные процессы при дезактивации жидких радиоактивных отходов. *Экология и промышленность России*. 2018;22(1):20-25. <https://doi.org/10.18412/1816-0395-2018-1-20-25>
16. Kumari A., Singh S., Parmar K., Pathak D.D., Jha M.K. Treatment of monazite processed effluent to recover rare earth metals (REMs). *J. Ind. Eng. Chem.* 2020;83:421-429. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2019.12.015>
17. Bugrieva E.P., Dyakin V.I., Selivanovskiy A.K., Trubakov Y.M. Understanding the possibility of extracting easily recoverable rare metals from niobium/rare earth ores of the Tomtor deposit. *Tsvetnye Metally*. 2020;(2):50-56. <https://doi.org/10.17580/tsm.2020.02.06>
18. Smirnova E., Lutskiy D. Improving the efficiency of purification in the technological cycles of limestone processing. *ARPN Journal of Engineering and Applied Sciences (ARPN-JEAS)*. 2019;14(12):2306-2309.
9. Kabangu M.J., Lubbe S.J., Crouse P.L. Extraction and Separation of Zirconium Using 1-Octanol. *Mining, Metallurgy & Exploration*. 2020;37(1):93-100. <https://doi.org/10.1007/s42461-019-0089-z>
10. Lemlich R. Adsorptive bubble separation techniques. N-Y., London: Academic Press; 1972. 244 p.
11. Chirkst D.E., Lobacheva O.L., Dzhevaga N.V. Thermodynamic properties of lanthanum(III) and holmium(III) hydroxo compounds. *Russ. J. Phys. Chem. A*. 2011;85(11):1872-1875. <https://doi.org/10.1134/S0036024411110057>
12. Chirkst D.E., Lobacheva O.L., Berlinskii I.V. The thermodynamic properties of hydroxo compounds and the mechanism of ion flotation for cerium, europium, and yttrium. *Russ. J. Phys. Chem. A*. 2009;83(12):2022-2027. <https://doi.org/10.1134/S0036024409120036>
13. Ksenofontov B.S. Simulation of wastewater treatment in flotation machine. In: AIP Conference Proceedings. 2019;2195(1):020070. <https://doi.org/10.1063/1.5140170>
14. Kubota F., Goto M. Application of ionic liquids for rare-earth recovery from waste electric materials. In book: Waste Electrical and Electronic Equipment Recycling: Aqueous Recovery Methods. 2018. P. 333-356. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102057-9.00012-3>
15. Ivanenko V.I., Korneikov R.I., Lokshin, E.P., Petrov A.M. Ion-exchange processes in deactivated liquid radioactive waste. *Ekologia i promyshlennost Rossii = Ecology and Industry of Russia*. 2018;22(1):20-25 (in Russ.). <https://doi.org/10.18412/1816-0395-2018-1-20-25>
16. Kumari A., Singh S., Parmar K., Pathak D.D., Jha M.K. Treatment of monazite processed effluent to recover rare earth metals (REMs). *J. Ind. Eng. Chem.* 2020;83:421-429. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2019.12.015>
17. Bugrieva E.P., Dyakin V.I., Selivanovskiy A.K., Trubakov Y.M. Understanding the possibility of extracting easily recoverable rare metals from niobium/rare earth ores of the Tomtor deposit. *Tsvetnye Metally*. 2020;(2):50-56. <https://doi.org/10.17580/tsm.2020.02.06>
18. Smirnova E., Lutskiy D. Improving the efficiency of purification in the technological cycles of limestone processing. *ARPN Journal of Engineering and Applied Sciences (ARPN-JEAS)*. 2019;14(12):2306-2309.

Об авторах:

Дзевега Наталья Владимировна, кандидат химических наук, доцент, Санкт-петербургский горный университет (199106, Санкт-Петербург, 21-я линия В.О., д. 2). E-mail: dzhevaga331@mail.ru. Scopus Author ID 37060535100, ResearcherID L-6217-2016, <https://orcid.org/0000-0001-5150-3415>

Лобачева Ольга Леонидовна, кандидат химических наук, доцент, Санкт-петербургский горный университет (199106, Санкт-Петербург, 21-я линия В.О., д.2). E-mail: Olga-59@yandex.ru. Scopus Author ID 17233818000, ResearcherID G-6008-2011, <https://orcid.org/0000-0002-8383-8890>

About the authors:

Natalia V. Dzhevaga, Cand. of Sci. (Chemistry), Associate Professor, Saint-Petersburg Mining University (2, 21 Liniya, Vasil'evskii ostrov, St. Petersburg, 199106). E-mail: dzhevaga331@mail.ru. Scopus Author ID 37060535100, ResearcherID L-6217-2016, <https://orcid.org/0000-0001-5150-3415>

Olga L. Lobacheva, Cand. of Sci. (Chemistry), Associated Professor, Saint-Petersburg Mining University, (2, 21 Liniya, Vasil'evskii ostrov, St. Petersburg, 199106). E-mail: Olga-59@yandex.ru. Scopus Author ID 17233818000, ResearcherID G-6008-2011, <https://orcid.org/0000-0002-8383-8890>

Поступила: 28.05.2019; получена после доработки: 21.07.2020; принята к опубликованию: 30.07.2020.
The article was submitted: May 28, 2020; approved after reviewing: July 21, 2020; accepted for publication: July 30, 2020.