

**СВЕРХКРИТИЧЕСКАЯ ФЛЮИДНАЯ ЭКСТРАКЦИЯ  
РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ, ТОРИЯ И УРАНА  
ИЗ МОНАЦИТОВОГО КОНЦЕНТРАТА И ФОСФОГИПСА  
С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ДИОКСИДА УГЛЕРОДА,  
СОДЕРЖАЩЕГО ТРИБУТИЛФОСФАТ И  
ДИ-(2-ЭТИЛГЕКСИЛ)ФОСФОРНУЮ КИСЛОТУ**

**М. Д. Самсонов\*, Т. И. Трофимов, Ю. М. Куляко, Д. А. Маликов,  
Б. Ф. Мясоедов**

*Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва, Россия*

\*samsonov@geokhi.ru

Поступила в редакцию 16.03.2015 г.

Впервые сверхкритическая флюидная экстракция (СКФЭ) с применением диоксида углерода, содержащего трибутилфосфат (ТБФ), ди-(2-этилгексил)фосфорную кислоту (Д2ЭГФК) и их аддукты с  $\text{HNO}_3$ , использована для извлечения редкоземельных элементов (РЗЭ), Th и U из монацитового концентрата (МК) и фосфогипса (ФГ). Выделение РЗЭ из МК и их отделение от Th и U проводилось из продукта спекания МК с  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (МКС), который был получен под действием микроволнового излучения на МК, после чего содержащиеся в нем фосфаты РЗЭ, Th и U были превращены в их оксиды. Из полученного порошкообразного продукта аддуктами ТБФ и Д2ЭГФК с  $\text{HNO}_3$  в условиях СКФЭ извлекается до 50% РЗЭ. При этом Th и U остаются в твердой фазе. После полного растворения остатка МКС в смеси 4 М  $\text{HCl}$  с 0,05 М  $\text{HF}$  при СКФЭ с использованием сверхкритического диоксида углерода (СК- $\text{CO}_2$ ), содержащего Д2ЭГФК, Th и U количественно переходят в органическую фазу и, тем самым, отделяются от РЗЭ, остающихся в кислом растворе. Определены условия количественного выделения РЗЭ, Th и U из ФГ методом СКФЭ. Предложены схемы комплексной переработки МК и ФГ с целью извлечения РЗЭ и отделения их от Th и U.

**Ключевые слова:** сверхкритическая флюидная экстракция, микроволновое излучение, редкоземельные элементы, торий, уран, диоксид углерода, монацитовый концентрат, фосфогипс, трибутилфосфат, ди-(2-этилгексил)фосфорная кислота.

## **ВВЕДЕНИЕ**

Накопленный в прошлом в количестве около 80 тыс. тонн и не реализованный в ходе выполнения атомного проекта СССР монацитовый концентрат, хранящийся в районе г. Красноуфимска, является сырьем с большим содержанием РЗЭ (до 70 %) [1]. Фосфогипс, представляющий собой продукт переработки апатита, накопленный в количестве миллионов тонн, является перспективным сырьем для получения ряда минеральных продуктов, включая РЗЭ [1]. Несмотря на их малое содержание (до 0,6 %), выделение РЗЭ из ФГ является перспективным, поскольку по сравнению с другими видами сырья он обогащен группой тяжелых РЗЭ, пред-

ставляющих особый интерес для стратегических отраслей промышленности (энергетика, атомная, электронная, космическая, нефтегазовая и др.).

Известные способы переработки МК для выделения РЗЭ, Th и U основаны на вскрытии МК концентрированными растворами минеральных кислот, щелочей или спекании с карбонатами щелочных элементов [2—5]. Для выделения РЗЭ, Th и U из полученных растворов используют преимущественно экстракционные [6—8], а также ионно-обменные и мембранные методы [9, 10].

При переработке ФГ используются различные методы, включающие обработку его растворами  $H_2SO_4$  [11, 12],  $Na_2CO_3$  [13],  $(NH_4)_2SO_4$  [14], и другие [15—18]. Предложены также методы комплексной переработки ФГ с получением минеральных продуктов, находящих применение в различных областях. Основным недостатком методов переработки МК и ФГ является образование больших сбросных объемов водных и органических отходов, в том числе и радиоактивных. Эти проблемы не возникают при использовании для выделения РЗЭ из МК и ФГ метода СКФЭ, который отвечает принципу «безотходной промышленной зеленой химии» [19]. В настоящее время в этом методе широко используется сверхкритический диоксид углерода (СК- $CO_2$ ), содержащий различные комплексообразующие реагенты [20]. При декомпрессии СК- $CO_2$  переходит в газообразное состояние, что позволяет легко выделять проэкстрагированные вещества [21].

Ранее была показана возможность извлечения РЗЭ из различных твердых и жидких проб с применением метода СКФЭ [22—27]. Настоящая работа посвящена исследованию возможности использования СК- $CO_2$ , содержащего комплексообразующие вещества, для извлечения РЗЭ, Th и U из МК и ФГ.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы МК и ФГ, предоставленные ФГУП ПО «Маяк» и ОАО «Воскресенские минеральные удобрения» (г. Воскресенск) соответственно, анализировали на содержание в них РЗЭ, Th и U. Для этого МК растворяли в автоклавном режиме в 7 М  $HNO_3$  при 150 °С в микроволновой (МВ) системе Discover SP-D (СЕМ Corp., USA). Образцы ФГ обрабатывали  $HNO_3$  с разной концентрацией при массовом соотношении твердой и жидкой фаз Т : Ж = 1 : 1÷3, получая азотнокислую суспензию ФГ. Поскольку известно, что широко используемые в обычной жидкостной экстракции ТБФ и ДЭГФК эффективно извлекают РЗЭ из слабокислых нитратных растворов в присутствии таких высаливателей, как  $NH_4NO_3$ ,  $NaNO_3$ ,  $Ca(NO_3)_2$  [28], перед помещением в экстракционную ячейку для СКФЭ в суспензии снижали кислотность внесением NaOH до ~0,3 М и доводили общую концентрацию  $NO_3^-$ -ионов до 6 М добавлением  $NH_4NO_3$ . В полученных растворах определяли концентрации РЗЭ, Th и U методами масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС) на установке XSERIES 2 (Thermo Scientific Corp., США), спектрофотометрии на спектрофотометре Unicam UV-340 (Unicam UV-Vis Spectrometry, Великобритания) и радиометрии на альфа-спектрометре Alpha Analyst (Canberra, США).

Спекание МК с  $Na_2CO_3$  проводили в модифицированной бытовой МВ печи Samsung MW-73 (КНР). Для этого в кварцевую колбу вносили навески МК и  $Na_2CO_3$ , предварительно размолотые в шаровой мельнице КМ 1 (MLW, Германия) до размера частиц менее 0,071 мм, а также активированный уголь марки БАУ-А ( $\leq 1\%$  от суммы масс реагентов) в качестве инициатора процесса спекания под действием МВ излучения. Процесс спекания проводили под воздействи-

ем МВ излучения в заранее определенных оптимальных условиях (мощность МВ излучения: 800 Вт в течение 5 мин и 300 Вт в течение 20 мин). После промывки полученного продукта дистиллированной водой для удаления образовавшегося  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  получали порошкообразный продукт спекания МК с  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  светло-коричневого цвета.

Определение фазового состава твердых образцов МК и МКС проводили методом рентгенофазового анализа (РФА) с использованием автоматизированного дифрактометра Rigaku D/MAX-2200 (Rigaku, Япония). Математическую обработку, графическое представление результатов эксперимента и идентификацию фаз проводили с помощью комплексной программы математического обеспечения TRFA, включающей банк картотеки стандартов JCPDS.

Извлечение РЗЭ, Th и U из твердых образцов МК, МКС, ФГ и растворов проводили с помощью СК- $\text{CO}_2$ , содержащего ТБФ, Д2ЭГФК или их аддукты с  $\text{HNO}_3$ , при 45 °С и 200 атм на установке и по методикам, подробно описанным в наших работах [21, 22]. По завершении процесса СКФЭ и декомпрессии установки экстракт, находящийся в фазе флюида, переносится потоком СК- $\text{CO}_2$  в сосуд-ловушку и отделяется от остатков твердой фазы и растворов, остающихся в экстракционной ячейке. При этом СК- $\text{CO}_2$  переходит в газообразное состояние и удаляется из ловушки. Реэкстракция РЗЭ, Th и U проводится в сосуде с раствором 0,1 М  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ . Полученный реэкстракт и оставшийся в ячейке азотно-кислый раствор анализировали на содержание РЗЭ, Th и U описанными выше методами.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Содержание РЗЭ, Th и U в образцах МК и ФГ, определенное методом ИСП-МС, приведено в таблице 1. Полученные нами данные согласуются с литературными [29, 30].

### Извлечение РЗЭ, тория и урана из МК методом СКФЭ

Эксперименты по вскрытию МК в растворах  $\text{HNO}_3$ , как и первые опыты по прямому извлечению РЗЭ, Th и U из их фосфатов, входящих в состав МК, с использованием насыщенного аддуктами ТБФ и Д2ЭГФК с  $\text{HNO}_3$  СК- $\text{CO}_2$  [31], показали необходимость их перевода в более растворимую форму путем предварительного спекания МК, как описано в экспериментальной части.

Данные, представленные в таблице 2, показывают, что использование СК- $\text{CO}_2$ , содержащего аддукт Д2ЭГФК- $\text{HNO}_3$ , позволяет извлекать до 50 % РЗЭ из порошка МКС. При этом достигается их отделение от Th и U, которые практически

Таблица 1

Содержание РЗЭ, Th и U в образцах МК и ФГ

Образец	Содержание РЗЭ, Th и U, % масс.					
	$(\text{РЗЭ})_2\text{O}_3$		$\text{ThO}_2$		$\text{UO}_2$	
МК	65,0	55–74*	6,6	3,5–10*	0,18	0,1–0,4*
ФГ	0,42	—	$0,7 \cdot 10^{-3}$	—	$0,2 \cdot 10^{-3}$	—

\* Литературные данные.

Таблица 2

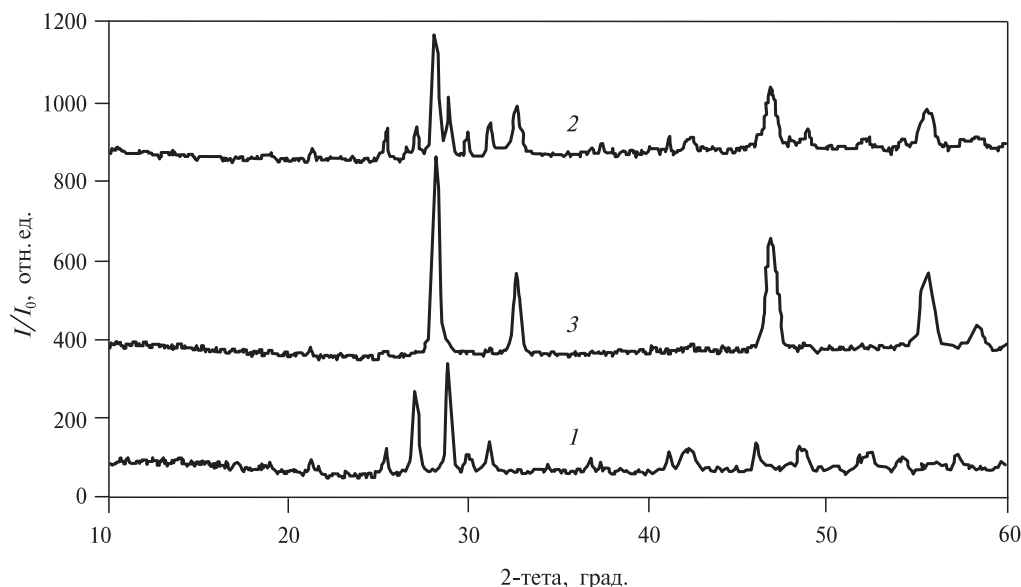
**Извлечение РЗЭ, Th и U из МКС методом СКФЭ с использованием СК-СО<sub>2</sub>, содержащего аддукт Д2ЭГФК-ННО<sub>3</sub>**

Элемент	Содержание элемента в образцах МКС				Степень извлечения, %
	в исходном		после СКФЭ		
	мг	% масс.	мг	% масс.	
La	16,75	21,2	6,58	14,3	60,7
Ce	33,72	42,6	24,03	52,1	28,7
Pr	3,72	4,7	1,47	3,2	60,5
Nd	14,32	18,1	5,38	11,7	62,4
Sm	1,58	1,99	0,66	1,4	58,2
Eu	0,06	0,08	0,01	0,02	88,0
Gd	0,93	1,18	0,37	0,80	60,5
Tb	0,10	0,13	0,04	0,09	57,5
Dy	0,26	0,33	0,11	0,24	57,6
Ho	0,03	0,04	0,01	0,03	59,5
Er	0,06	0,07	0,03	0,06	52,7
Tm	0,004	0,005	0,002	0,004	55,0
Yb	0,02	0,03	0,01	0,025	45,9
Lu	0,002	0,003	0,001	0,003	45,9
ΣРЗЭ	71,6	90,5	38,6	83,8	46,1
Th	7,3	9,2	7,2	15,6	1,4
U	0,19	0,24	0,188	0,41	1,1

полностью остаются в остатке. Содержание практически всех РЗЭ в остатке МКС после СКФЭ заметно снижается. Исключение составляет Се, содержание которого увеличивается с 42,6 до 52,1 %. По-видимому, это связано с тем, что Се(IV) образует с Th и U твердый раствор, из которого эти элементы не извлекаются в процессе проведения СКФЭ.

Это предположение подтверждается данными РФА. На рис. 1 приведены рентгеновские дифрактограммы образцов исходного МК (1), МКС до (2) и после (3) СКФЭ. Их анализ показывает, что образец МКС (2) характеризуется уменьшением интенсивности рефлексов, отвечающих исходному составу МК (1). При этом в образце МКС установлено присутствие фазы со структурой флюорита, характерной для оксидов СеО<sub>2</sub>, ThO<sub>2</sub> и UO<sub>2</sub>.

Таким образом можно полагать, что предварительная обработка МК спеканием с Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> при воздействии МВ излучения переводит фосфаты РЗЭ, Th и U в более растворимую оксидную форму.



**Рис. 1.** Рентгеновские дифрактограммы твердых образцов:

1 — исходного МК; 2 — МК; 3 — нерастворившегося остатка МК после его обработки СК-СО<sub>2</sub>, содержащим аддукт Д2ЭГФК-ННО<sub>3</sub>

После проведения СКФЭ на дифрактограмме (3) обнаруживаются только рефлексы, отвечающие фазе со структурой флюорита, т. е. остаток МК после СКФЭ представляет собой твердый раствор оксидов, основным компонентом которого является СеО<sub>2</sub>. Это согласуется с данными элементного анализа (см. таблицу 2), показывающего, что содержание Се в остатке МК после СКФЭ увеличивается с 42,6 до 52,1 %. В состав твердого раствора входят также Th, U и частично ионы РЗЭ Ln<sup>3+</sup> (таблица 2).

Как видно из данных, приведенных в таблице 3, насыщенный Д2ЭГФК СК-СО<sub>2</sub> количественно извлекает Th и U из раствора, полученного из остатка МК

Таблица 3

**Содержание РЗЭ, Th и U в растворе, полученном растворением остатка МК до и после его контакта с СК-СО<sub>2</sub>, содержащим Д2ЭГФК**

Элемент	Содержание элемента в растворе, мг		Степень извлечения, %
	исходный	после СКФЭ	
La	6,1	5,6	8,2
Се	6,8	6,5	4,4
Pr	1,3	1,2	7,7
Nd	4,61	4,1	11,1
Sm	0,49	0,46	6,1
Eu	0,022	0,022	0

Элемент	Содержание элемента в растворе, мг		Степень извлечения, %
	исходный	после СКФЭ	
Gd	0,35	0,33	5,7
Tb	0,027	0,024	11,1
Dy	0,08	0,042	47,5
Ho	0,09	0,04	55,6
Er	0,021	0,005	76,2
Tm	0,016	0,002	87,5
Yb	0,083	0,021	74,7
Lu	0,009	0,002	77,8
ΣРЗЭ	20,0	18,4	8,0
Th	0,56	0,002	99,6
U	0,016	0,0001	99,4

после СКФЭ растворением его в смеси 4 М HCl с 0,05 М HF. При этом в фазу СК-CO<sub>2</sub> переходит от 47 до 87 % тяжелых РЗЭ от Dy до Lu, тогда как РЗЭ от La до Tb в основном остаются в исходном растворе. Таким образом, в фазу СК-CO<sub>2</sub> переходит ~ 8 % РЗЭ от их общего количества в МК.

На основании полученных результатов нами предложена схема извлечения РЗЭ и их отделения от Th и U при переработке МК с применением метода СКФЭ, представленная на рис. 2. Первым этапом переработки МК является его спекание с Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> в присутствии угля под воздействием МВ излучения с целью превращения фосфатов РЗЭ, Th, U в их более растворимые оксиды. Использование СК-CO<sub>2</sub>, содержащего аддукт Д2ЭГФК с HNO<sub>3</sub>, позволяет извлекать из полученного порошка МКС до 50 % РЗЭ с их одновременным отделением от Th и U. После декомпрессии РЗЭ осаждаются в растворе (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Раствор с выделенными на первой стадии карбонатами РЗЭ смешивают с солянокислым раствором после выделения Th и U, содержащим вторую часть РЗЭ (~ 50 %). Объединенный раствор с РЗЭ, очищенный от Th и U, а в дальнейшем — и от продуктов их распада (главным образом, от <sup>228</sup>Ra), поступает на переработку с целью выделения индивидуальных РЗЭ известными методами. При этом соблюдения правил работы с радиоактивными материалами уже не требуется. Реэкстрагированный из СК-CO<sub>2</sub> концентрат Th и U также направляют на дальнейшую переработку.

### Выделение РЗЭ, Th и U из ФГ методом СКФЭ

При работе с ФГ было показано, что его контакт с 2 М HNO<sub>3</sub> при соотношении твердой и жидкой фаз (Т : Ж) 1 : 1=1,4 в течение часа при комнатной температуре приводит к количественному переходу РЗЭ в раствор с образованием вязкой суспензии. Применение метода СКФЭ с использованием СК-CO<sub>2</sub>, содер-

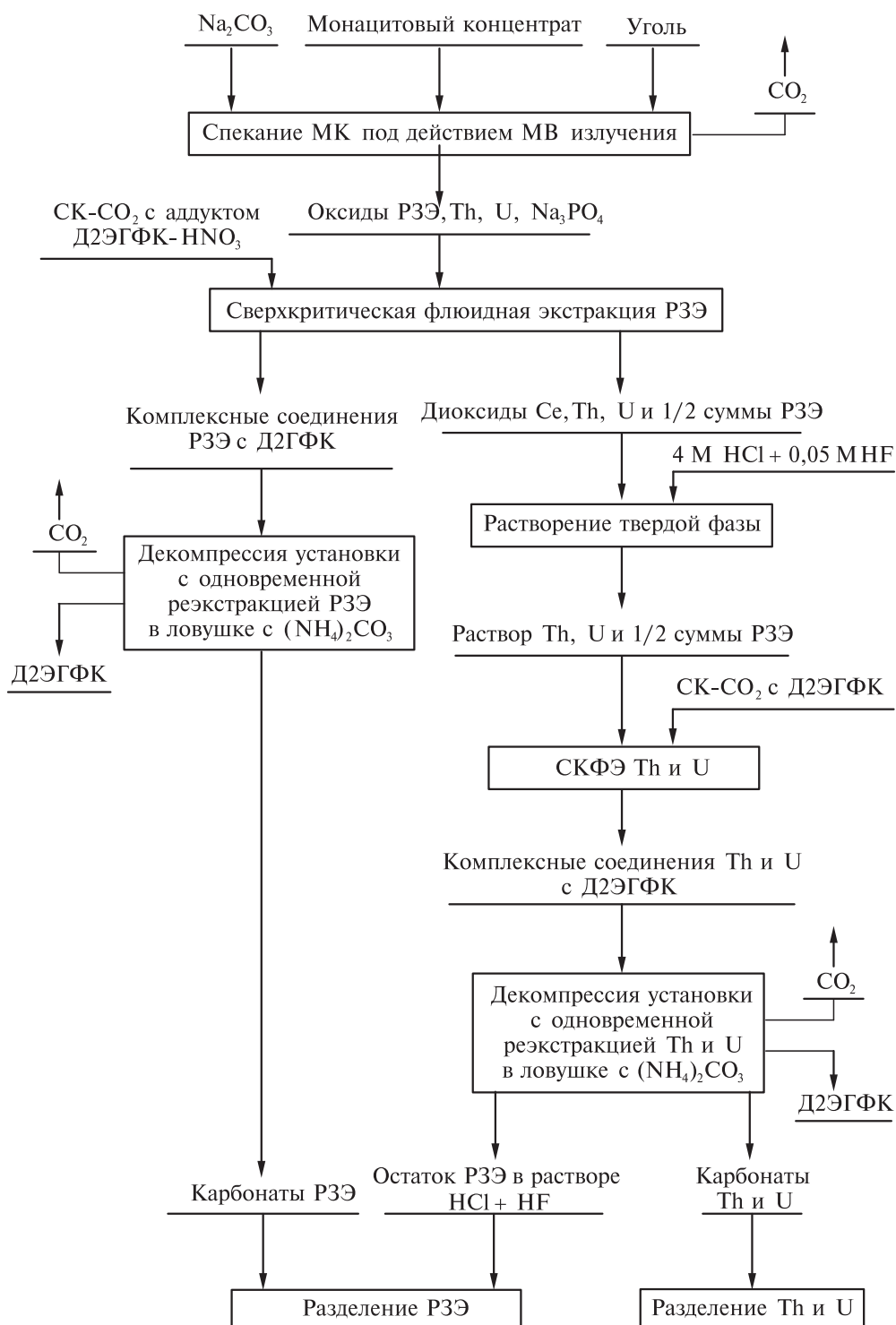


Рис. 2. Схема извлечения РЗЭ из МК и их отделения от Th и U в условиях СКФЭ

Таблица 4

**Извлечение РЗЭ, Th и U из суспензии ФГ с использованием СК-СО<sub>2</sub>, содержащего ТБФ или Д2ЭГФК**

Элемент	Содержание элемента в суспензии ФГ, мкг			Степень извлечения, %	
	в исходной	после СКФЭ с использованием		ТБФ	Д2ЭГФК
		ТБФ	Д2ЭГФК		
La	2613,9	213,7	711,0	91,82	72,80
Ce	5688,1	368,3	438,0	93,53	92,30
Pr	575,4	32,9	42,6	94,28	92,60
Nd	2169,5	105,3	112,8	95,15	94,80
Sm	263,0	11,2	1,6	95,74	99,39
Eu	59,2	2,2	0,3	96,28	99,49
Gd	24,2	1,3	0,3	94,63	98,76
Tb	197,2	10,9	2,2	94,47	98,88
Dy	83,2	5,2	0,08	93,75	99,90
Ho	12,2	0,9	0,005	92,70	99,96
Er	22,6	2,2	0,02	90,27	99,91
Tm	2,1	0,3	0,0003	84,21	99,99
Yb	9,4	1,8	0,001	80,93	99,99
Lu	0,9	0,2	0,0003	75,00	99,97
ΣРЗЭ	11720,9	755,7	1300,9	93,55	88,90
Th	21,6	2,6	0,084	87,85	99,61
U	8,2	0,9	0,03	89,02	99,63

жашего ТБФ или Д2ЭГФК, позволяет эффективно извлекать РЗЭ с одновременным их отделением от большой массы твердого ФГ.

Как видно из представленных в таблице 4 данных, оба экстрагента в условиях СКФЭ почти полностью извлекают РЗЭ, Th и U из сложной гетерогенной системы. Для ТБФ степень извлечения РЗЭ составляет около 94 %, а Th и U — около 89 %. В случае Д2ЭГФК эффективность извлечения суммы РЗЭ несколько падает (до 89 %) за счет снижения эффективности экстракции La (таблица 4). В то же время для Д2ЭГФК характерно практически полное извлечение Th и U (>99 %) и группы РЗЭ, начиная с Sm по Lu.

На основании полученных результатов предложена схема переработки азотнокислой суспензии ФГ методом СКФЭ с целью извлечения РЗЭ, Th и U (рис. 3).

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 13-03-12069-офи-м).



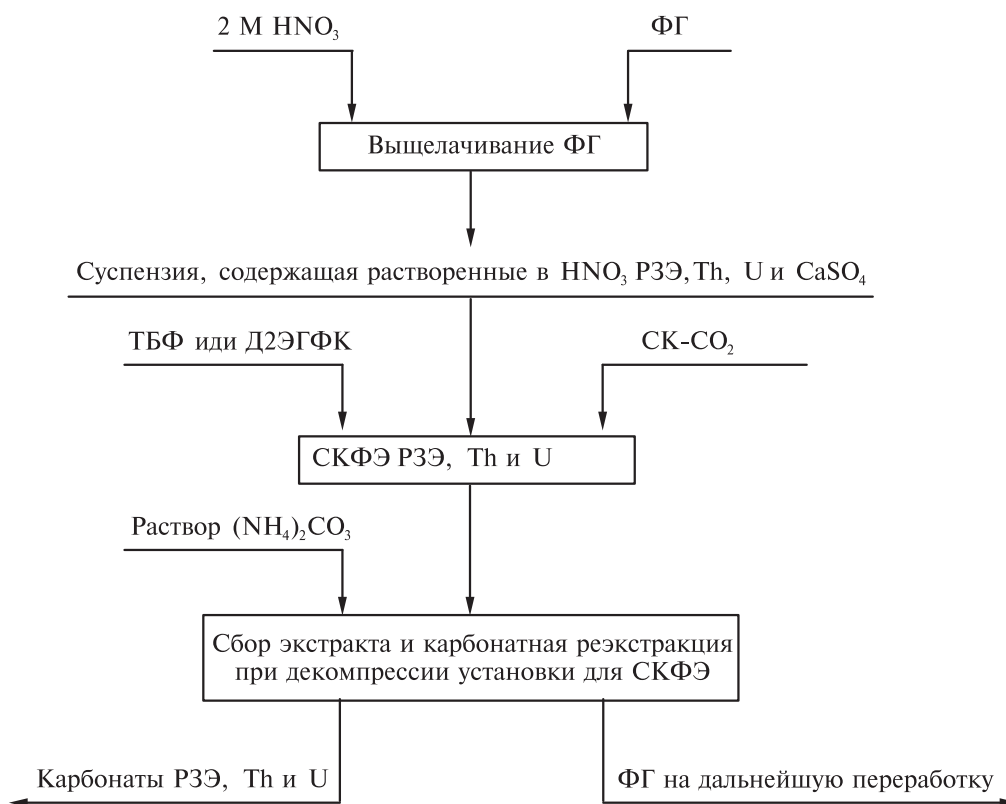


Рис 3. Схема извлечения РЗЭ из азотнокислой суспензии ФГ методом СКФЭ

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Методические рекомендации по применению. Классификации запасов месторождений и прогнозных ресурсов твердых полезных ископаемых. Ниобиевые, танталовые и редкоземельные элементы. М.: Министерство природных ресурсов Российской Федерации, 2007. 1266 с.
2. Вальков А.В., Сергеевский В.В., Степанов С.И., Чекмарев А.М. Цветные металлы. 2012. № 3. С. 21.
3. Михайличенко А.И., Михлин Е.Б., Патрикеев Ю.Б. Редкоземельные металлы. М.: Металлургия, 1987. 232 с.
4. Смирнов Ю.В., Ефимова З.И. Атомная техника за рубежом. 1961. № 2. С. 20.
5. Каплан Г.Е., Успенская Т.А., Зарембо Ю.И., Чирков И.В. Торий, его сырьевые ресурсы, химия и технология. М.: Изд-во Государственного комитета Совета министров СССР по использованию атомной энергии, 1960. 224 с.
6. Сарычев Г.А., Косынкин В.Д. Мат. конф. «Редкоземельные элементы: геология, химия, производство и применение». М.: ВНИИХТ, 2012.
7. Крачак А.Н., Хамизов Р.Х., Познухова В.А. Сорбц. хроматограф. процессы. 2011. Т. 11. № 1. С. 77.
8. Sadrzadeh M., Razmi A., Mohammadi T. Desalination. 2007. No. 205. P. 53.
9. Софронов В.Л., Рябов А.С., Буйновский А.С. и др. Мат. VII НТК СХК. Северск, 2002. Северск: НИКИ СХК, 2003. Ч. 1. С. 224.
10. Буйновский А.С., Софронов В.Л., Макасеев А.Ю. Известия вузов. Цветная металлургия. 2004. № 4. С. 30.

11. Пат. РФ 2109686 (1998).
12. Пат. РФ 2293781 (2007).
13. Пат. РФ 2225892 (2004).
14. Авт. свид. СССР 1818304 (1993).
15. *Абрамов А.М., Соболев Ю.Б., Галиева Ж.Н. и др.* Мат. конф. «Редкоземельные элементы: геология, химия, производство и применение». ВНИИХТ, Москва. 2012.
16. *Локишин Э.П., Тареева О.А.* 2-я Рос. конф. с межд. участием «Новые подходы в химической технологии минерального сырья». СПб., 2013. С. 86.
17. *Косынкин В.Д., Селивановский А.К., Федулова Т.Т. и др.* Цветные металлы. 2012. № 3. С. 31.
18. Пат. РФ 2104938 (1998).
19. *Лукин В.В.* СКФ-ТП. 2006. Т. 1. № 1. С. 3.
20. *Lin Y., Brauer R.D., Laintz K.E., Wai C.M.* Anal. Chem. 1993. Vol. 65. No. 18. P. 2549.
21. *Iso S., Meguro Y., Yoshida Z.* Proc. Workshop on Actinides Solution Chemistry. WACK'94.
22. *Saito N., Ikushima Y., Goto T.* Bull. Chem. Soc. of Japan. 1990. Vol. 63. No. 5. P. 1532.
23. *Joung S.N., Yoon S.J., Park J.U. et al.* J. Chem. Eng. Data. 1999. Vol. 44. P. 1034.
24. *Trofimov T.I., Samsonov M.D., Kulyako Y.M., Myasoedov B.F.* Comptes Rendus Chimie. 2004. Vol. 7. No. 12. P. 1209.
25. *Самсонов М.Д., Трофимов Т.И., Винокуров С.Е. и др.* СКФ-ТП. 2013. Т. 8. № 2. С. 61.
26. *Самсонов М.Д., Шадрин А.Ю., Шафииков Д.Н., Куляко Ю.М., Мясоедов Б.Ф.* Радиохимия. 2011. Т. 53. № 2. С. 97.
27. *Самсонов М.Д., Трофимов Т.И., Винокуров С.Е., Куляко Ю.М., Мясоедов Б.Ф.* СКФ-ТП. 2013. Т. 8. № 2. С. 61.
28. Редкоземельные элементы / Под ред. Д.И. Рябчикова. М.: Изд-во академии наук СССР, 1963. 392 с.
29. *Азарова Ю.В., Бугриева Е.П., Дякин В.И., Кринов Д.И.* Мат. конф. «Редкоземельные элементы: геология, химия, производство и применение». ВНИИХТ, Москва. 2012.
30. *Арлиевский М.П., Белая С.П., Власова Г.И., Куртенков Р.В., Глуценко Ю.Г., Нечаев А.В.* 2-я Рос. конф. с межд. участием «Новые подходы в химической технологии минерального сырья». СПб., 2013. Ч. 1. С. 131.
31. *Куликова С.А., Самсонов М.Д., Винокуров С.Е., Тюпина Е.А.* Успехи в химии и химической технологии. 2014. Т. 28. № 6 (155). С. 89.

---

---

**SUPERCritical FLUID EXTRACTION OF RARE EARTH ELEMENTS,  
THORIUM AND URANIUM FROM MONAZITE CONCENTRATE  
AND PHOSPHOGYPSUM USING CARBON DIOXIDE CONTAINING  
TRIBUTYL PHOSPHATE AND DI-(2-ETHYLHEXYL)PHOSPHORIC  
ACID**

**M.D. Samsonov, T.I. Trofimov, Yu.M. Kulyako, D.A. Malikov,  
B.F. Myasoedov**

*Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry RAS, Moscow, Russia*

Supercritical fluid extraction (SCFE) using carbon dioxide containing tributyl phosphate (TBP) and di-(2-ethylhexyl)phosphoric acid (D2EHPA) or their adducts with HNO<sub>3</sub> is proposed as a method to extract rare earth elements (REE), Th and U from monazite concentrate (MC) and phosphogypsum (PG). On the first stage, the product of baking the MC with Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (MCS) is obtained in the presence of coal under microwave irradiation, in which phosphates of REE, Th and U present in the MC are converted into their oxides. Up to 50 % of REE can be recovered from the powdered MCS by

*М.Д. Самсонов, Т.И. Трофимов, Ю.М. Куляко, Д.А. Маликов, Б.Ф. Мясоедов*

---

the adducts of TBP and D2EHPA with  $\text{HNO}_3$  in SCFE conditions, whereas Th and U remain in the solid phase. After a complete dissolution of the MCS residue in the mixture of 4 M HCl and 0.05 M HF, Th and U are quantitatively extracted using supercritical carbon dioxide containing D2EHPA and thus separated from the REE that remain in an acidic solution. The conditions of quantitative isolation of REE, Th and U from PG are determined and the schemes for complex processing of MC and PG targeted to the recovery of REE separated from Th and U are suggested.

**Key words:** supercritical fluid extraction, microwave radiation, rare earth elements, thorium, uranium, carbon dioxide, monazite concentrate, phosphogypsum, tributyl phosphate, di-(2-ethylhexyl)phosphoric acid.

---

---