

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



**ПАТЕНТ**

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2456359

**СПОСОБ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ЦЕРИЯ ИЗ РАСТВОРОВ СОЛЕЙ**

Патентообладатель(ли): *Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Санкт-Петербургский государственный горный университет" (RU)*

Автор(ы): *см. на обороте*

Заявка № 2011108354

Приоритет изобретения 03 марта 2011 г.

Зарегистрировано в Государственном реестре изобретений Российской Федерации 20 июля 2012 г.

Срок действия патента истекает 03 марта 2031 г.

*Руководитель Федеральной службы  
по интеллектуальной собственности*

*Б.П. Симонов*

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'B.P. Simonov', is written over the printed name.







## (12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: **2011108354/02, 03.03.2011**(24) Дата начала отсчета срока действия патента: **03.03.2011**

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: **03.03.2011**(45) Опубликовано: **20.07.2012**(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: **RU 2373299 C1, 20.11.2009. FR 1257334 A, 31.03.1985. JP 60000849 A, 05.01.1985. RU 2034070 C1, 30.04.1995. RU 2010006 C1, 30.03.1994. US 4104358 A, 01.08.1978.**

Адрес для переписки:

**199106, Санкт-Петербург, В.О., 21 линия,  
2, СПбГУ, отдел интеллектуальной  
собственности и трансфера технологий  
(отдел ИС и ТТ), пат.пов. А.П.Яковлеву,  
рег. № 114**

(72) Автор(ы):

**Лобачева Ольга Леонидовна (RU),  
Джевага Наталья Владимировна (RU),  
Литвинова Татьяна Евгеньевна (RU)**

(73) Патентообладатель(и):

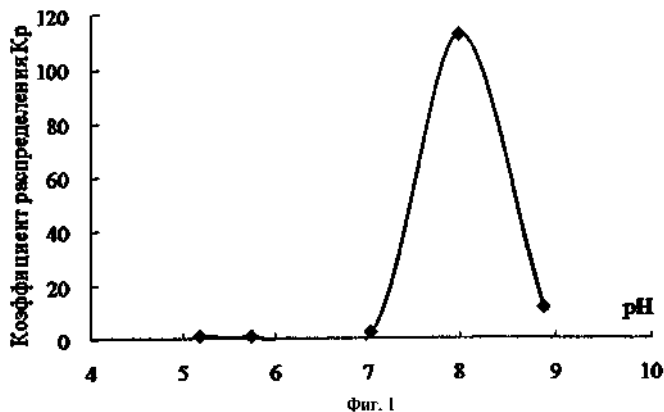
**Федеральное государственное бюджетное  
образовательное учреждение высшего  
профессионального образования  
"Санкт-Петербургский государственный  
горный университет" (RU)**

## 54) СПОСОБ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ЦЕРИЯ ИЗ РАСТВОРОВ СОЛЕЙ

(57) Реферат:

Изобретение относится к способу получения чистого церия или его оксидов из бедного или техногенного сырья с помощью метода флотоэкстракции. Способ извлечения катионов церия из водных растворов его солей включает использование собирателя поверхностно-активного вещества додецилсульфата натрия с концентрацией, соответствующей стехиометрии реакции:

$Ce^{+3} + 3DS^- = Ce[DS^-]_3$ , где  $Ce^{+3}$  - катион церия,  $DS^-$  - додецилсульфат-ион. Извлечение катионов церия осуществляют флотоэкстракцией в органической фазе при pH 7,6-8,3. В качестве органической фазы используют изооктиловый спирт. Техническим результатом является увеличение степени извлечения церия. 2 ил.



Фиг. 1

Изобретение относится к обогащению, в частности к способам получения редкоземельных металлов (РЗМ) или их оксидов из бедного или техногенного сырья с помощью метода флотоэкстракции.

Известен «Способ извлечения тяжелых металлов» для таких металлов, как никель, кобальт и медь, с использованием метода флотоэкстракции (K.T. Valsaraj, G.J. Thoma, L.J. Thibodeaux. Nonfoaming adsorptive bubble separation processes // Separations Technology, V.1, Iss. 5, 1991, P.234-244), где в качестве коллигенда использован 8-гидроксихинолин (HQ) (Y.-S. Kim, J.-H. Shin, Y.-s. Choi, W.Lee, Y.-I. Lee. Solvent sublation using 8-hydroxyquinoline as ligand for determination of trace elements in water samples // Microchemical Journal, V.68, 2001, P.99-107).

Недостатком способа является недостаточно полное извлечение ионов металлов из растворов.

Известен способ извлечения цинка и меди, где в процессе пенной флотоэкстракции в качестве собирателя применяли нафтенат натрия (Демидов В.Д., Воронин Н.Н., Черкасов А.Е. Комбинированная флотационно-экстракционная технология переработки растворов. // Цветные металлы, № 10, 1995, с.64-67).

Недостатком способа является недостаточно полное извлечение катионов металлов из растворов с применением 2-стадийного процесса, включающего и флотацию, и экстракцию.

Известен «Способ извлечения и разделения ионов церия и иттрия» (пат. RU № 2373299, опубл. 20.11.2009), принятый за прототип. В качестве поверхностно-активного вещества использовали додецилсульфат натрия. Флотационное извлечение проводили из водных растворов солей. Недостатком является большой расход водной фазы и объем пены, высокая влажность пены, извлечение возможно только из слабых растворов.

Техническим результатом изобретения является увеличение степени извлечения церия в щелочной среде и уменьшение расхода додецилсульфата натрия.

Технический результат достигается тем, что в способе извлечения катионов церия из водных растворов солей, включающем использование в качестве собирателя поверхностно-активного вещества додецилсульфата натрия в концентрации, соответствующей стехиометрии реакции:  $Me^{+3} + 3DS^- = Me[DS^-]_3$ , где  $Me^{+3}$  - катион церия,  $DS^-$  - додецилсульфат-ион, извлечение осуществляют флотоэкстракцией в органической фазе при pH 7,6-8,3, а в качестве органической фазы используют изооктиловый спирт.

Использование при флотоэкстракции в качестве собирателя ПАВ анионного типа додецилсульфата натрия обеспечивает увеличение степени извлечения церия в процессе флотоэкстракции. Додецилсульфат натрия является транспортным агентом в рассматриваемом процессе и при этом не расходуется. В растворе катионы церия образуют с додецилсульфатом натрия прочные комплексы - сублаты, которые вследствие гидрофобности алкильных радикалов переходят в органическую фазу - изооктиловый спирт.

Осуществление извлечения катионов церия флотоэкстракцией позволяет исключить образование пены за счет того, что додецилсульфат натрия используется в качестве транспортного агента, а не вспенивателя, и в процессе извлечения не расходуется.

Использование в качестве органической фазы изооктилового спирта обеспечивает повышение степени

извлечения до  $\approx 100\%$  за счет образования сублатов, извлекаемых в органическую фазу, служащую для них «ловушкой». Использование фиксированного объема органической фазы также исключает образование пенного продукта.

Параметром извлечения церия является коэффициент распределения  $K_p$ . Величину  $K_p$  извлекаемого иона между водной и органической фазами рассчитывали по отношению концентрации  $[Ce^+]$  в органической фазе к концентрации  $[Ce^+]$  в водном растворе соответственно формуле:  $K = [Ce^{+3}]_{org} / [Ce^{+3}]_{aq}$

Экспериментально установлено, что величина коэффициента распределения церия между водной и органической фазами зависит от pH раствора. Осуществление процесса флотоэкстракции в изооктиловом спирте при pH 7,6-8,3 обеспечивает увеличение степени извлечения церия не менее 99,9%.

Способ извлечения катионов церия из водных растворов солей поясняется примером. Процесс флотоэкстракции осуществляют в колонке (высота - 80 см, диаметр - 3,5 см). Для наиболее полного выделения катионов церия, в качестве модельного процесса, использовали 200 мл водного раствора нитрата церия (III) с концентрацией 0,001 моль/л и 10 мл изооктилового спирта. В качестве ПАВ использовали додецилсульфат натрия, концентрация которого соответствовала стехиометрии реакции. Раствор, оставшийся в колонке после проведения флотоэкстракции, анализировали на содержание церия. На фиг.1 представлена зависимость коэффициентов распределения ионов церия от pH водных растворов солей. На фиг.2 представлены экспериментальные данные по флотоэкстракции катионов церия из растворов его нитратных солей с применением додецилсульфата натрия. Эксперимент показал, что при значении pH 8,0 извлечение катионов церия из раствора достигает не менее 99,9%.

### Формула изобретения

Способ извлечения катионов церия из водных растворов его солей, включающий использование собирателя поверхностно-активного вещества додецилсульфата натрия с концентрацией, соответствующей стехиометрии реакции:  $Ce^{+3} + 3DS^- = Ce[DS]_3$ , где  $Ce^{+3}$  - катион церия,  $DS^-$  - додецилсульфат-ион, отличающийся тем, что извлечение катионов церия осуществляют флотэкстракцией в органической фазе при pH 7,6-8,3, а в качестве органической фазы используют изооктиловый спирт.

pH	$C_{Ce}$ , моль/кг (остаточная)	$K_{распред}$
5,2	0,000509	1,0
5,7	0,000497	1,0
7,0	0,00029718	2,4
8,0	0,000008818	112,4
8,9	0,000081	11,5

Фиг. 2