

# РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



## ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2463370

### СПОСОБ ИЗВЛЕЧЕНИЯ КАТИОНОВ ГОЛЬМИЯ (III) ИЗ НИТРАТНЫХ РАСТВОРОВ

Патентообладатель(ли): *Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Санкт-Петербургский государственный горный институт имени Г.В. Плеханова (технический университет)" (RU)*

Автор(ы): *см. на обороте*

Заявка № 2011116185

Приоритет изобретения **22 апреля 2011 г.**

Зарегистрировано в Государственном реестре изобретений Российской Федерации **10 октября 2012 г.**

Срок действия патента истекает **22 апреля 2031 г.**

*Руководитель Федеральной службы  
по интеллектуальной собственности*

*Б.П. Симонов*





(51) МПК  
**C22B 59/00** (2006.01)  
**C01F 17/00** (2006.01)  
**B03D 1/02** (2006.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
 ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

## (12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2011116185/02, 22.04.2011

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
 22.04.2011

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 22.04.2011

(45) Опубликовано: 10.10.2012 Бюл. № 28

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: RU 2082673 C1, 27.06.1997. SU 1691307 A1, 15.11.1991. RU 2172719 C1, 27.08.2001. RU 2411188 C1, 10.02.2011. 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,  
 СПГГИ (ТУ), отдел интеллектуальной  
 собственности и трансфера технологий  
 (отдел ИС и ТТ)

(72) Автор(ы):

Лобачева Ольга Леонидовна (RU),  
 Чиркст Дмитрий Эдуардович (RU),  
 Джевага Наталья Владимировна (RU)

(73) Патентообладатель(и):

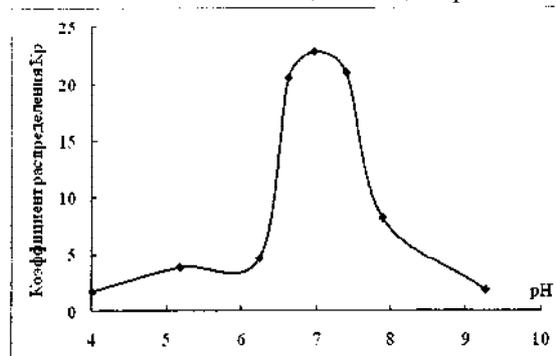
Государственное образовательное  
 учреждение высшего профессионального  
 образования "Санкт-Петербургский  
 государственный горный институт имени  
 Г.В. Плеханова (технический университет)"  
 (RU)

## (54) СПОСОБ ИЗВЛЕЧЕНИЯ КАТИОНОВ ГОЛЬМИЯ (III) ИЗ НИТРАТНЫХ РАСТВОРОВ

(57) Реферат:

Изобретение относится к способу получения чистого гольмия или его оксидов из бедного или техногенного сырья с помощью метода ионной флотации. Способ извлечения катионов гольмия (III) из нитратных растворов включает ионную флотацию с использованием в качестве собирателя ПАВ анионного типа. В качестве собирателя используют додецилсульфат натрия в концентрации, соответствующей стехиометрии реакции:  $\text{Ho}^{+3} + 3\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{OSO}_3\text{Na} = \text{Ho}[\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{OSO}_3]_3 + 3\text{Na}^+$ , где  $\text{Ho}^{+3}$  - катион гольмия,  $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{OSO}_3\text{Na}$  - додецилсульфат натрия. При этом ионную флотацию осуществляют при pH 6,6-7,4, что

позволяет достигнуть 90% извлечения гольмия из водных растворов его солей. Техническим результатом является увеличение степени извлечения гольмия. 1 ил., 1 табл., 1 пр.



Фиг.1



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.  
*C22B 59/00* (2006.01)  
*C01F 17/00* (2006.01)  
*B03D 1/02* (2006.01)

**(12) ABSTRACT OF INVENTION**

(21)(22) Application: 2011116185/02, 22.04.2011

(24) Effective date for property rights:  
22.04.2011

Priority:

(22) Date of filing: 22.04.2011

(45) Date of publication: 10.10.2012 Bull. 28

Mail address:

199106, Sankt-Peterburg, V.O., 21 linija, 2,  
SPGGI (TU), otdel intellektual'noj sobstvennosti  
i transfera tekhnologij (otdel IS i TT)

(72) Inventor(s):

Lobacheva Ol'ga Leonidovna (RU),  
Chirkst Dmitrij Ehdvardovich (RU),  
Dzhevaga Natal'ja Vladimirovna (RU)

(73) Proprietor(s):

Gosudarstvennoe obrazovatel'noe uchrezhdenie  
vysshego professional'nogo obrazovanija "Sankt-  
Peterburgskij gosudarstvennyj gornyj institut  
imeni G.V. Plekhanova (tekhnicheskij  
universitet)" (RU)

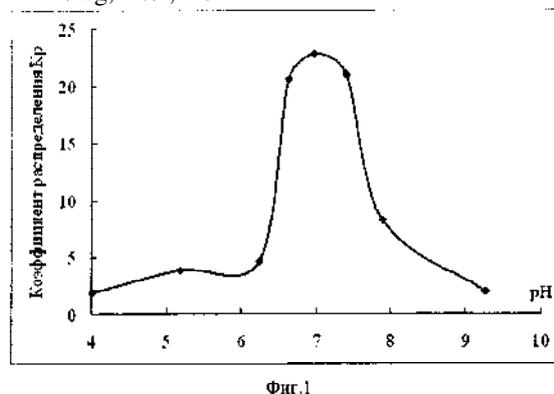
**(54) METHOD TO EXTRACT HOLMIUM (III) CATIONS FROM NITRATE SOLUTIONS**

(57) Abstract:

FIELD: metallurgy.

SUBSTANCE: method to extract holmium (III) cations from nitrate solutions includes ion floatation using an anion-type surfactant as a collector. Besides, the collector is dodecyl sodium sulfate in a concentration corresponding to stoichiometry of the following reaction:  $\text{Ho}^{+3} + 3\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{OSO}_3\text{Na} = \text{Ho}[\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{OSO}_3]_3 + 3\text{Na}^+$ , where  $\text{Ho}^{+3}$  - holmium cation,  $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{OSO}_3\text{Na}$  - sodium dodecyl sulfate. Moreover, ion floatation is carried out at  $\text{pH}=6.6-7.4$ , which makes it possible to achieve 90% extraction of holmium from aqueous solutions of its salts.

EFFECT: higher extent of holmium extraction.  
1 dwg, 1 tbl, 1 ex



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 ионной флотации.

5 Известен способ извлечения ионов железа (III) методом ионной флотации, где в качестве поверхностно-активного вещества использовали жирнокислотные собиратели в форме труднорастворимых мыл (Скрылев Л.Д., Скрылева Т.Л., Сазонова В.Ф. Влияние рН среды на процесс флотационного выделения ионов железа (III), собранных с помощью жирнокислотных собирателей в форме  
10 труднорастворимых мыл // Известия ВУЗов. Горный журнал, №9, 1995, с.140-142). Концентрация собирателей равняется 0,7 М. Максимальное извлечение катионов железа концентрацией 50 мг/л каприлатом калия наблюдается при рН 4, капринатом и лауратом калия при рН 5.

15 Недостатком способа является узкий интервал значений рН 1÷5, при котором наблюдается устойчивость кислых и средних мыл железа (III).

Известен способ флотационного извлечения соединений хрома (VI), в котором в качестве собирателя использовали катионное поверхностно-активное вещество триалкилгидразиний хлорид, выступающий как пенообразователь и флокулянт  
20 (Зубарева Г.И., Насртдинова Т.Ю. Флотационное извлечение соединения хрома (VI) из водного раствора // Известия ВУЗов. Цветная металлургия, №6, 2000, с.7-9). Наиболее эффективно флотация протекает при рН 0-4.

Недостатком способа является недостаточно полное извлечение ионов металла из раствора.

25 Известен способ извлечения катионов урана (VI) с помощью ионной флотации из разбавленных водных растворов с применением в качестве собирателей-гидрофобизаторов поверхности децил-, додецил-, тетрадецил- и гексадецилпиридиния (Скрылев Л.Д., Менчук В.В., Солдаткина Л.М. Флотационное выделение урана (VI) в  
30 форме гидроксида уранила из разбавленных водных растворов // Известия ВУЗов. Цветная металлургия, №2, 2000, с.7-10). Необходимое время проведения флотации составляет 20 мин при соотношении собиратель : металл, равном 0,05-1,2:1.

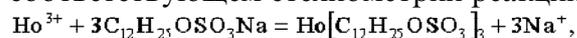
Недостатком способа является недостаточно полное выделение катионов металла из раствора с применением собирателей различного типа.

35 Известен способ извлечения редкоземельных элементов из водных растворов (Патент RU №2082673, опубл. 27.06.1997), принятый за прототип. Способ включает введение в исходный раствор фосфорорганического реагента-собирателя, в качестве которого используют диалкилфосфорные кислоты, содержащие в алкильной цепи 7-14  
40 атомов углерода. Процесс ведут из растворов при рН 0,4-4 и температуре не более 100°С.

Недостатком способа является недостаточно полное извлечение катионов гольмия из водных растворов.

45 Техническим результатом изобретения является увеличение степени извлечения катионов гольмия (III).

Технический результат достигается тем, что в способе извлечения катионов гольмия (III) из нитратных растворов, включающем ионную флотацию с использованием в качестве собирателя ПАВ анионного типа, в качестве собирателя  
50 используют додецилсульфат натрия в количественном соотношении металл : ПАВ, соответствующем стехиометрии реакции:



где  $\text{Ho}^{+3}$  - катион гольмия,  $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{OSO}_3\text{Na}$  - додецилсульфат натрия, при этом

процесс ионной флотации осуществляют при pH 6,6-7,4.

Использование в качестве собирателя ПАВ анионного типа додецилсульфата натрия обеспечивает увеличение степени извлечения катионов гольмия (III) при ионной флотации, уменьшение затрат используемого собирателя. Додецилсульфат натрия сочетает в себе свойства как собирателя, так и вспенивателя, легко регенерируется. В растворе катионы гольмия (III) образуют с додецилсульфатом натрия прочные комплексы, которые вследствие гидрофобности алкильных радикалов пузырьками воздуха переносятся в пенную фазу.

Концентрация додецилсульфата натрия, соответствующая стехиометрии реакции:  

$$\text{Ho}^{+3} + 3\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{OSO}_3\text{Na} = \text{Ho}[\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{OSO}_3]_3 + 3\text{Na}^+$$

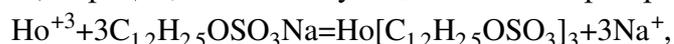
где  $\text{Ho}^{+3}$  - катион гольмия,  $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{OSO}_3\text{Na}$  - додецилсульфат натрия, позволяет увеличить степень извлечения гольмия при ионной флотации и уменьшить затраты додецилсульфата натрия. Параметром извлечения катионов гольмия (III) является коэффициент распределения  $K_p$ . Величину  $K_p$  извлекаемого иона между водной и органической фазами рассчитывали по отношению концентрации  $[\text{Ho}^{+3}]$  в пене к концентрации  $[\text{Ho}^{+3}]$  в камерном остатке соответственно формуле:  $K = [\text{Ho}^{+3}]_{\text{орг}} / [\text{Ho}^{+3}]_{\text{а}^{\text{ч}}}$

Экспериментально установлено, что величина коэффициента распределения катионов гольмия (III) между водной и органической фазами зависит от pH раствора. Осуществление ионной флотации при pH 6,6-7,4 также обеспечивает увеличение степени извлечения гольмия до 90% и уменьшение затрат додецилсульфата натрия.

Способ поясняется примером. Процесс ионной флотации осуществляют в лабораторной флотационной машине механического типа 137 В-ФЛ, с объемом камеры 1,0 л, диаметром импеллера 55 мм и скоростью засасывания воздуха не менее 0,05 л/с. Для наиболее полного выделения катионов гольмия (III) в качестве модельного процесса использовали 200 мл водного раствора нитрата гольмия (III) с концентрацией 0,001 моль/л. В качестве ПАВ использовали додецилсульфат натрия, концентрация которого соответствовала стехиометрии реакции. Пенный продукт, полученный разрушением пены 1 М серной кислотой, и раствор, оставшийся в кювете после проведения процесса флотации (камерный остаток), анализировали на содержание катионов гольмия (III). На Фиг.1 представлена зависимость коэффициентов распределения катионов гольмия (III) от pH водной фазы растворов солей. В таблице представлены экспериментальные данные по флотации катионов гольмия (III) из растворов его солей с применением додецилсульфата натрия. Эксперимент показал, что при значении pH 7,0 извлечение катионов гольмия (III) из нитратного раствора достигает 90%.

#### Формула изобретения

Способ извлечения катионов гольмия (III) из нитратных растворов, включающий ионную флотацию с использованием в качестве собирателя ПАВ анионного типа, отличающийся тем, что в качестве собирателя используют додецилсульфат натрия в концентрации, соответствующей стехиометрии реакции:



где  $\text{Ho}^{+3}$  - катион гольмия;

$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{OSO}_3\text{Na}$  - додецилсульфат натрия,

при этом ионную флотацию осуществляют при pH 6,6-7,4.

Таблица

pH	[ $\text{H}_3\text{O}^{+}$ ] в камерном остатке, моль/л	$K_p$
4,0	0,000287	1,8
5,2	0,000430	3,9
6,2	0,000362	4,7
6,6	0,000100	20,6
7,0	0,000107	22,8
7,4	0,000130	21,0
7,9	0,000235	8,2
9,3	0,000314	1,9