РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2484163

СПОСОБ ИЗВЛЕЧЕНИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

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

Автор(ы): ***см. на обороте***

Заявка № **2012113086**

Приоритет изобретения **03 апреля 2012 г.**

Зарегистрировано в Государственном реестре изобретений Российской Федерации ***10 июня 2013 г.***

Срок действия патента истекает **03 апреля 2032 г.**

Руководитель Федеральной службы по интеллектуальной собственности

Б.П. Симонов

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(19) **RU** (11) **2 484 163** (13) **C1**

(51) МПК
C22B 59/00 (2006.01)
C22B 3/26 (2006.01)

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: **2012113086/02, 03.04.2012**

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
03.04.2012

Приоритет(ы):
(22) Дата подачи заявки: **03.04.2012**

(45) Опубликовано: **10.06.2013** Бюл. № **16**

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: **RU 2009228 C1, 15.03.1994. RU 2049133 C1, 27.11.1995. RU 2193012 C2, 20.11.2002. WO 01/04366 A1, 18.01.2001. EP 1071828 A1, 31.01.2001. US 5015447 A, 14.05.1991. WO 0104366 A1, 18.01.2001. US 5639433 A, 17.06.1997.**

Адрес для переписки:
199106, Санкт-Петербург, В.О., 21 линия, 2, ФГБОУ ВПО "Санкт-Петербургский государственный горный университет", отдел интеллектуальной собственности и трансфера технологий (отдел ИС и ТТ)

(72) Автор(ы):
Чиркст Дмитрий Эдуардович (RU),
Литвинова Татьяна Евгеньевна (RU),
Луцкий Денис Сергеевич (RU),
Луцкая Вероника Александровна (RU),
Жуков Станислав Викторович (RU)

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

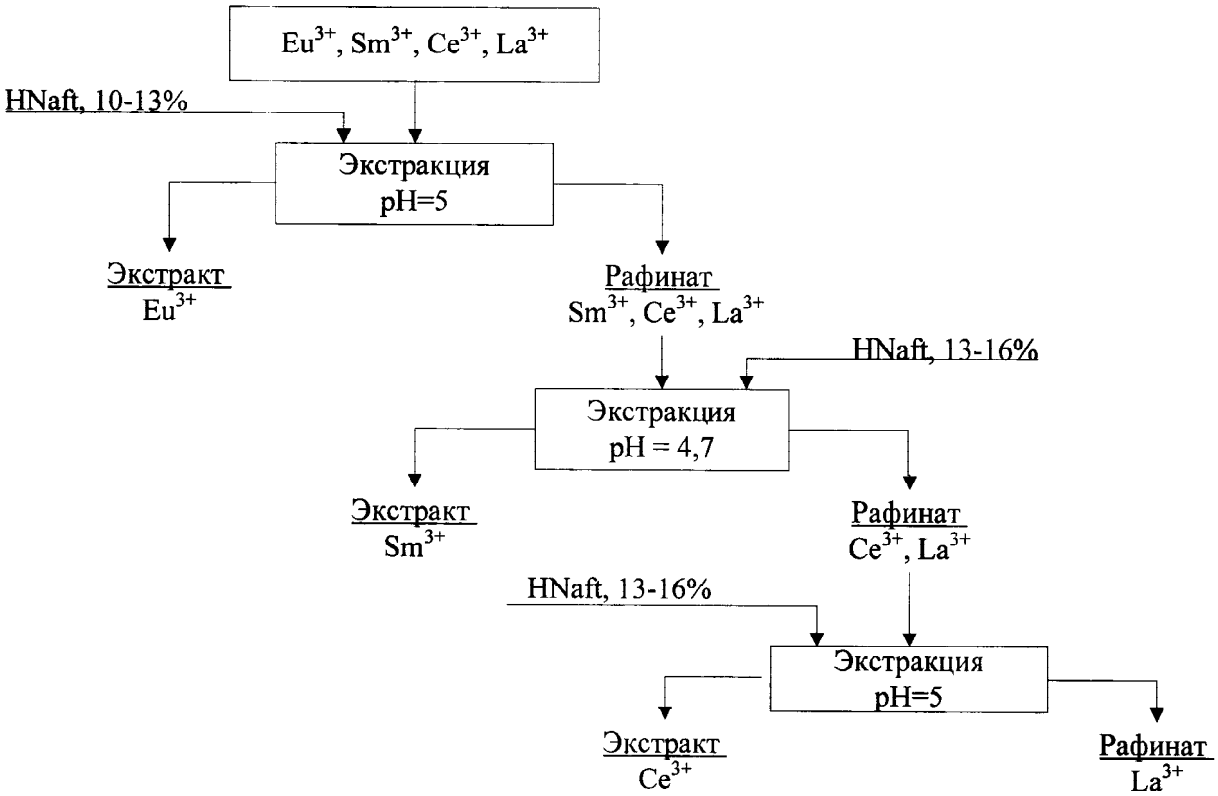
(54) СПОСОБ ИЗВЛЕЧЕНИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

(57) Реферат:

Изобретение относится к гидрометаллургии и может быть использовано в технологии получения редкоземельных металлов из низкоконцентрированного или вторичного сырья на стадии извлечения и разделения суммы лантаноидов. Способ извлечения редкоземельных металлов из водных растворов включает экстракцию катионов редкоземельных металлов органической фазой, содержащей раствор экстрагента в инертном разбавителе. В качестве экстрагента используют нафтеновую кислоту. В качестве инертного растворителя используют керосин. Экстракцию ведут в три стадии при соотношении объемов органической и водной фаз О:В=1:(9-11) на каждой стадии. При этом на первой стадии извлекают катионы европия (III) при содержании 10-13 об.% нафтеновой кислоты в керосине и pH водного раствора 5,0-5,1. На второй стадии извлекают катионы самария (III) при содержании 13-16 об.% нафтеновой кислоты в керосине и pH водного раствора 4,6-4,7. На третьей стадии извлекают катионы церия (III) и лантана (III) при том же содержании экстрагента и pH 5,0-5,1. Технический результат - повышение степени извлечения легких редкоземельных металлов из общего раствора их солей. 4 ил., 1 пр.

RU 2484163 C1

RU 2484163 C1



Фиг. 4

RU 2484163 C1

RU 2484163 C1

RUSSIAN FEDERATION

FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(19) **RU** (11) **2 484 163** (13) **C1**

(51) Int. Cl.
C22B 59/00 (2006.01)
C22B 3/26 (2006.01)

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21)(22) Application: **2012113086/02, 03.04.2012**

(24) Effective date for property rights:
03.04.2012

Priority:
(22) Date of filing: **03.04.2012**

(45) Date of publication: **10.06.2013 Bull. 16**

Mail address:
199106, Sankt-Peterburg, V.O., 21 linija, 2, FGBOU VPO "Sankt-Peterburgskij gosudarstvennyj gornyj universitet", otdel intellektual'noj sobstvennosti i transfera tekhnologij (otdel IS i TT)

(72) Inventor(s):
Chirkst Dmitrij Ehduardovich (RU),
Litvinova Tat'jana Evgen'evna (RU),
Lutskij Denis Sergeevich (RU),
Lutskaja Veronika Aleksandrovna (RU),
Zhukov Stanislav Viktorovich (RU)

(73) Proprietor(s):
Federal'noe gosudarstvennoe bjudzhetnoe obrazovatel'noe uchrezhdenie vysshego professional'nogo obrazovanija "Sankt-Peterburgskij gosudarstvennyj gornyj universitet" (RU)

(54) METHOD OF EXTRACTING RARE-EARTH METALS FROM AQUEOUS SOLUTIONS

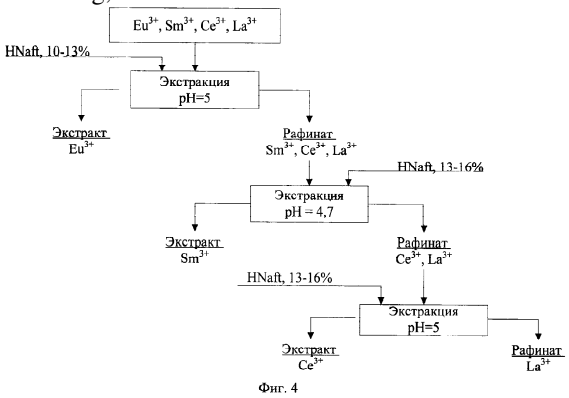
(57) Abstract:

FIELD: metallurgy.

SUBSTANCE: proposed method comprises extraction of rare-earth metal cations by organic phase including extragent solution in inert diluter. Naphthenic acid is used as said extragent. Kerosene is used as inert diluter. Extraction is conducted in three stages at relationship between organic and aqueous phases O:A=1·(9-11) at every stage. Note here that, at first stage, europium cations (III) are extracted at content of naphthenic acid in kerosene of 10-13 vol. % and aqueous solution pH 5.0-5.1. At second stage, samarium cations (III) are extracted at content of naphthenic acid in kerosene of 13-16 vol. % and aqueous solution pH 4.6-4.7. At third stage cerium and lanthanum cations (III) are extracted at the same content of extragent and pH 5.0-5.1.

EFFECT: higher yield.

4 dwg, 1 ex



Фиг. 4

RU 2484163 C1

RU 2484163 C1

Изобретение относится к металлургии, а именно к технологии переработки руд и концентратов, содержащих редкоземельные металлы, и может быть использовано в технологии получения редкоземельных металлов из низкоконцентрированного или вторичного сырья на стадии разделения суммы лантаноидов.

Известен «Способ извлечения лантанидов и актинидов из азотнокислых растворов» (патент RU №2193012, д. пр. 20.11.2002), включающий их экстракцию растворами фосфиноксида разнорадикального в тяжелых фторированных или хлорированных инертных разбавителях. Процесс проводят в присутствии трибутилфосфата в количестве 10-60% от общего объема органической фазы.

Недостатки способа: использование дорогих и токсичных фосфорорганических экстрагентов, многостадийность процесса разделения, высокий расход экстрагента.

Известен «Способ извлечения редкоземельных металлов из их смеси» (патент RU №2049133, д. пр. 27.11.1995), включающий противоточную экстракцию органическим растворителем из водного раствора редкоземельных металлов и реэкстракцию обработкой органической фазы водным раствором минеральной кислоты. Экстракцию осуществляют с выводом части экстракта, с его последующей противоточной реэкстракцией в три стадии: при соотношении О:В=(1-3):1 на первой стадии, О:В=(3-5):1 и выводом части органического растворителя с направлением его в основной цикл на второй стадии и соотношении О:В=(5-10):1 на третьей стадии.

Недостатками способа являются использование 100% трибутилфосфата, а также высокий расход экстрагента.

Известен «Способ извлечения неодима из концентрата редкоземельных металлов цериевой группы» (патент RU №2030463, д.пр. 10.03.1995), включающий стадию электрохимического окисления церия до CeO_2 и стадию экстракции редкоземельных металлов трибутилфосфатом при весовом соотношении суммы редкоземельных металлов в исходном растворе и экстрагента 1:(0,6-0,8) с получением рафината. Далее проводят реэкстракцию неодима из органической фазы.

Недостатками данного способа являются высокий расход и использование концентрированного экстрагента, а также не полное разделение редкоземельных металлов.

Известен способ извлечения металлов (патент RU №2009228, д.пр. 15.03.1994), принятый за прототип, включающий экстракцию металлов растворами азотсодержащих анионитов, содержащих по крайней мере два органических радикала в органическом инертном разбавителе. Экстракцию металлов ведут растворами аминов и/или четвертичных аммониевых оснований, два органических радикала в каждом из которых представляют 2,4-диэтилоктилы.

Недостатком является использование концентрированных растворов аминов и солей четвертичных аммониевых оснований, являющихся токсичными соединениями и требующих применения высаливателей.

Техническим результатом является повышение степени извлечения легких лантаноидов из общего раствора их солей.

Технический результат достигается тем, что в способе извлечения редкоземельных металлов из водных растворов, включающем экстракцию катионов металлов органической фазой, содержащей раствор экстрагента в инертном разбавителе, в качестве экстрагента используют нафтеновую кислоту, в качестве инертного растворителя используют керосин, а экстракцию ведут в три стадии при соотношении объемов органической и водной фаз О:В=1:(9-11) на каждой стадии, при этом на первой стадии извлекают европий (III) при содержании 10-13 об.% нафтеновой

кислоты в керосине и pH водного раствора 5,0-5,1, во второй стадии извлекают самарий (III) при содержании 13-16 об.% нафтеновой кислоты в керосине и pH водного раствора 4,6-4,7, а в третьей стадии извлекают церий (III) и лантан (III) при том же содержании экстрагента и pH=5,0-5,1.

Использование в качестве экстрагента нафтеновую кислоту обеспечивает повышение степени извлечения катионов редкоземельных металлов за счет химического строения нафтеновой кислоты, а именно наличия пятичленного цикла в конце углеродной цепи, который обеспечивает высокую экстракционную способность нафтеновой кислоты по отношению к катионам редкоземельных металлов и различие в экстрагируемости катионов редкоземельных металлов нафтеновой кислотой.

Использование в качестве инертного растворителя керосина обеспечивает снижение вязкости экстрагента и, следовательно, быстрое разделение фаз.

Проведение экстракции при соотношении объемов органической и водной фаз О:В=1:(9-11) на каждой стадии обеспечивает оптимальное соотношение низкого расхода экстрагента и высокую степень концентрирования катионов редкоземельных металлов в органической фазе.

Извлечение на первой стадии катионов европия (III) органической фазой, содержащей раствор 10-13 об.% нафтеновой кислоты в керосине, при соотношении органической и водной фаз О:В=1:(9-11) и pH водного раствора 5,0-5,1 позволяет получить высокую с степень извлечения катионов европия (III) за счет высокой экстракционной способности нафтеновой кислоты по отношению к катионам европия (III) и за счет различия в экстрагируемости катионов европия (III) при данных условиях (получено экспериментально).

Извлечение во второй стадии катионов самария (III) органической фазой, содержащей раствор 13-16 об.% нафтеновой кислоты в керосине, при соотношении органической и водной фаз О:В=1:(9-11) и pH водного раствора 4,6-4,7 позволяет получить высокую степень извлечения катионов самария (III) за счет высокой экстракционной способности нафтеновой кислоты по отношению к катионам самария (III) и за счет различия в экстрагируемости катионов самария (III) при данных условиях (получено экспериментально).

Извлечение в третьей стадии катионов церия (III) при том же содержании экстрагента, т.е. органической фазой, содержащей раствор 13-16 об.% нафтеновой кислоты в керосине, при соотношении органической и водной фаз О:В=1:(9-11) и pH=5,0-5,1 позволяет получить высокую степень извлечения катионов церия (III) за счет высокой экстракционной способности нафтеновой кислоты по отношению к катионам церия (III) и за счет различия в экстрагируемости катионов церия и лантана нафтеновой кислотой при данных условиях (получено экспериментально).

Способ поясняется чертежами, где на фиг.1 представлены зависимости коэффициентов распределения лаитаноидов от pH водной фазы, на фиг.2 представлены зависимости коэффициентов распределения легких лантаноидов от концентрации экстрагента в инертном разбавителе керосине, на фиг.3 представлена схема установки для проведения экстракции, на фиг.4 представлена схема последовательного экстракционного извлечения европия, самария, церия и лантана.

Способ основан на экспериментальных зависимостях коэффициентов распределения европия, самария, церия и лантана от pH водной фазы в диапазоне значений от 3 до 5,5 при постоянной концентрации раствора экстрагента в керосине 15 об.%, представленных на фиг.1, и зависимостях коэффициентов распределения европия, самария, церия и лантана от концентрации экстрагента в инертном

разбавителе керосине в диапазоне значений от 3 до 15 об.% при постоянном значении pH=5, представленных на фиг.2.

Способ осуществляют следующим образом. В качестве экстрагента используют техническую нафтеновую кислоту. Нафтеновую кислоту разбавляют органическим инертным разбавителем - керосином. Экстракцию ведут в три стадии при соотношении объемов органической и водной фаз О:В=1:(9-11) на каждой стадии. На первой стадии добавляют в указанном соотношении органическую фазу, содержащую раствор 10-13 об.% нафтеновой кислоты в керосине, и извлекают катионы европия (III) при pH водного раствора 5,0-5,1. Органический экстракт, содержащий катионы европия (III), отделяют известным способом, а рафинат, содержащий катионы самария, церия и лантана используют во второй стадии экстракции. Во второй стадии к указанному рафинату добавляют в том же соотношении органическую фазу, содержащую раствор 13-16 об.% нафтеновой кислоты в керосине, и в экстрагент органической фазы извлекают катионы самария (III) при pH водного раствора 4,6-4,7. Органический экстракт, содержащий катионы самария (III), отделяют известный способом, а рафинат, содержащий катионы церия и лантана, используют в третьей стадии экстракции. В третьей стадии к указанному рафинату добавляют в том же соотношении органическую фазу, содержащую раствор 13-16 об.% нафтеновой кислоты в керосине, и в экстрагент органической фазы извлекают катионы церия (III) при pH водного раствора 5,0-5,1. Органический экстракт, содержащий катионы церия (III), отделяют известным способом, а из рафината извлекают катионы лантана (III).

Необходимая для достижения равновесия продолжительность контакта водной и органической фаз установлена экспериментально и составляет не более 10 мин. Продолжительность расслаивания не более 15 мин. Контроль за величиной pH выполнен при помощи pH-метра pH-150 МА с комбинированным электродом марки ЭСК-10601/4. Контроль за содержанием катионов металла в водной фазе осуществляют при помощи рентгено-спектрального флуоресцентного анализатора Спектроскан U.

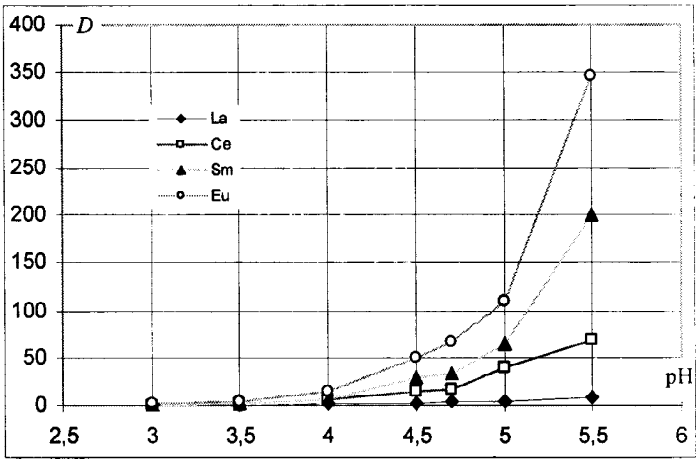
Пример осуществления способа. Используют нитратные, хлоридные и сульфатные водные растворы лантаноидов. Готовим раствор 10 об.% и 13 об.%. нафтеновой кислоты в керосине. В термостатированный стеклянный сосуд с мешалкой помещают органическую и водную фазы в соотношении объемов 1:10 соответственно. Кислый раствор, содержащий европий (III), самарий (III), церий (III) и лантан (III), нейтрализуют, доводят до pH=5. Первую стадию экстракции проводят при концентрации нафтеновой кислоты в керосине 10 об.%. При этом в экстрагент органической фазы извлекают 81% катионов европия (III), с коэффициентами разделения $\beta_{Eu/Sm}$=1,7, $\beta_{Eu/Ce}$=2,6, $\beta_{Eu/La}$=29. Далее рафинат, содержащий катионы самария (III), церия (III) и лантана (III), направляют на вторую стадию экстракции. На второй стадии при проведении экстракции раствором 13 об.% нафтеновой кислоты в керосине при pH водной фазы 4,7 происходит извлечение катионов самария (III) с коэффициентами разделения $\beta_{Sm/Ce}$=2, $\beta_{Sm/La}$=11. Извлечение катионов самария (III) экстракции составляет 80%. Далее рафинат, содержащий катионы церия (III) и лантана (III), направляют на третью стадию экстракции, на которой при использовании 13 об.% раствора нафтеновой кислоты в керосине при pH водной фазы 5,0 происходит извлечение в органическую фазу катионов церия (III) и в водном растворе - катионов лантана (III) с коэффициентом разделения $\beta_{Ce/La}$=11. Извлечение катионов церия (III) экстракции составляет 90%.

Во всех случаях экстракции исследуемых металлов наблюдалось четкое расслаивание органической и водной фаз, отсутствие третьей фазы или осадков, удовлетворительная вязкость получаемых органических растворов. Реэкстракцию насыщенной органической фазы осуществляют известными методами.

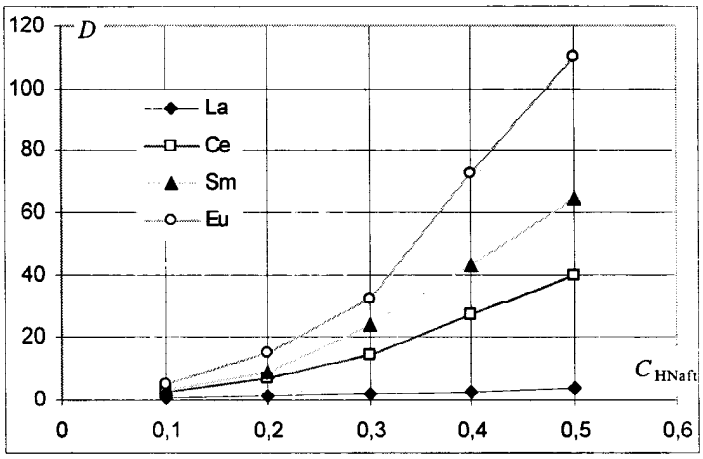
Таким образом, способ позволяет получить высокую степень извлечения лантаноидов из водных растворов их солей.

Формула изобретения

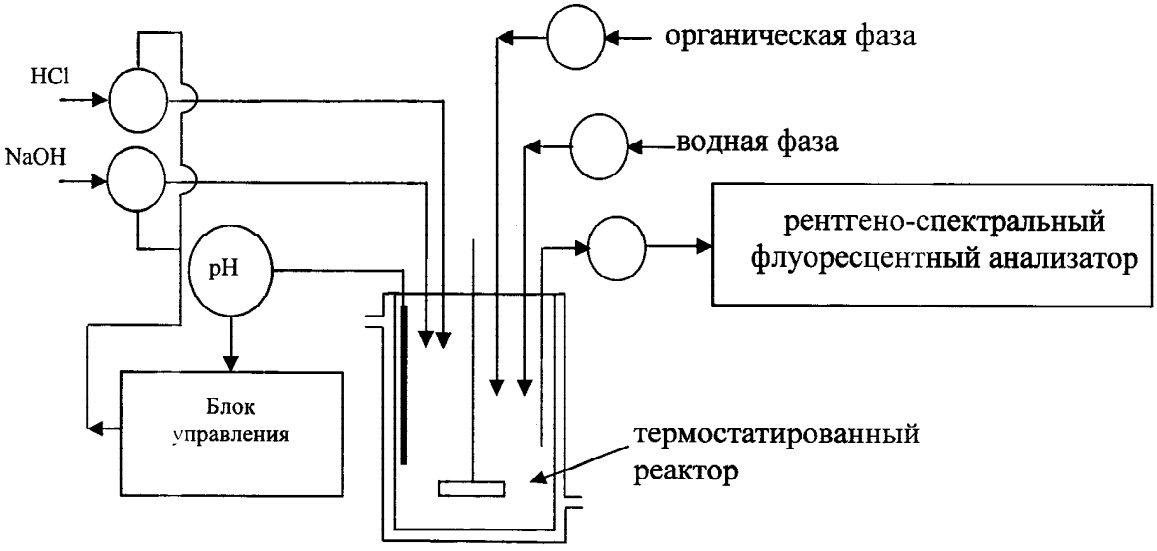
Способ извлечения редкоземельных металлов из водных растворов, включающий экстракцию катионов редкоземельных металлов органической фазой, содержащей раствор экстрагента в инертном разбавителе, отличающийся тем, что в качестве экстрагента используют нафтеновую кислоту, в качестве инертного растворителя используют керосин, а экстракцию ведут в три стадии при соотношении объемов органической и водной фаз О:В=1:(9-11) на каждой стадии, при этом на первой стадии извлекают катионы европия (III) при содержании 10-13 об.% нафтеновой кислоты в керосине и pH водного раствора 5,0-5,1, на второй стадии извлекают катионы самария (III) при содержании 13-16 об.% нафтеновой кислоты в керосине и pH водного раствора 4,6-4,7, а на третьей стадии извлекают катионы церия (III) и лантана (III) при том же содержании экстрагента и pH 5,0-5,1.



Фиг. 1



Фиг. 2



Фиг. 3