

# РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



## ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2548353

### СПОСОБ ИЗВЛЕЧЕНИЯ КАТИОНОВ $\text{Eu}^{3+}$ ИЗ ВОДНО-СОЛЕВЫХ РАСТВОРОВ

Патентообладатель(ли): *федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Национальный минерально-сырьевой университет "Горный" (РУ)*

Автор(ы): *см. на обороте*

Заявка № 2013156227

Приоритет изобретения 17 декабря 2013 г.

Зарегистрировано в Государственном реестре изобретений Российской Федерации 19 марта 2015 г.

Срок действия патента истекает 17 декабря 2033 г.

Врио руководителя Федеральной службы по интеллектуальной собственности

Л.Л. Кирий

A handwritten signature in black ink, appearing to read "L.L. Kiriy".





(51) МПК  
*C22B* 59/00 (2006.01)  
*C22B* 3/26 (2006.01)  
*B03D* 1/02 (2006.01)  
*C01F* 17/00 (2006.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
 ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2013156227/02, 17.12.2013

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
 17.12.2013

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 17.12.2013

(45) Опубликовано: 20.04.2015 Бюл. № 11

(56) Список документов, цитированных в отчете о  
 поиске: RU 2482201 C1, 20.05.2013. RU 2373299  
 C1, 20.11.2009. JP 60000849 A, 05.01.1985. US  
 4104358 A, 01.08.1978. FR1257334 A, 31.03.1985.  
 RU 2034070 C1, 30.04.1995

Адрес для переписки:

199106, Санкт-Петербург, В.О., 21 линия, 2,  
 ФГБОУ ВПО "Национальный минерально-  
 сырьевой университет "Горный", отдел ИС и  
 ТТ

(72) Автор(ы):

Лобачева Ольга Леонидовна (RU),  
 Джевага Наталья Владимировна (RU),  
 Луцкий Денис Сергеевич (RU),  
 Литвинова Татьяна Евгеньевна (RU),  
 Чиркст Дмитрий Эдуардович (RU)

(73) Патентообладатель(и):

федеральное государственное бюджетное  
 образовательное учреждение высшего  
 профессионального образования  
 "Национальный минерально-сырьевой  
 университет "Горный" (RU)

(54) СПОСОБ ИЗВЛЕЧЕНИЯ КАТИОНОВ  $\text{Eu}^{3+}$  ИЗ ВОДНО-СОЛЕВЫХ РАСТВОРОВ

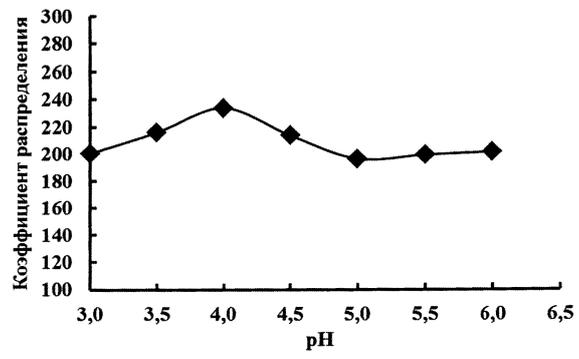
(57) Реферат:

Изобретение относится к способу извлечения катионов европия (III) из бедного или техногенного сырья с помощью жидкостной экстракции. Способ извлечения катионов европия (III) включает жидкостную экстракцию из водно-солевых растворов с использованием в качестве экстрагента изооктилового спирта. Перед экстракцией в водно-солевой раствор добавляют ПАВ анионного типа, в качестве которого используют додецилсульфат натрия, с образованием сольвата додецилсульфата европия для транспортирования его через водную в органическую фазу. При этом додецилсульфат

натрия добавляют в раствор в концентрации, соответствующей стехиометрии реакции:  
 $\text{Eu}^{3+} + 3\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{OSO}_3\text{Na} = \text{Eu}[\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{OSO}_3]_3 + 3\text{Na}^+$ , где  
 $\text{Eu}^{3+}$  - катион европия,  $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{OSO}_3\text{Na}$  - додецилсульфат натрия,  $\text{Eu}[\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{OSO}_3]_3$  - сольват. Жидкостную экстракцию осуществляют при pH=3,0-6,0. Техническим результатом является увеличение степени извлечения европия за счет образования прочных сольватов европия и 90%-ного извлечения катионов европия (III) из водных растворов его солей. 1 ил.

RU 2 548 353 C1

RU 2 548 353 C1



Фиг.1

R U 2 5 4 8 3 5 3 C 1

R U 2 5 4 8 3 5 3 C 1



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.

*C22B* 59/00 (2006.01)*C22B* 3/26 (2006.01)*B03D* 1/02 (2006.01)*C01F* 17/00 (2006.01)(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21)(22) Application: 2013156227/02, 17.12.2013

(24) Effective date for property rights:  
17.12.2013

Priority:

(22) Date of filing: 17.12.2013

(45) Date of publication: 20.04.2015 Bull. № 11

Mail address:

199106, Sankt-Peterburg, V.O., 21 liniya, 2, FGBOU  
VPO "Natsional'nyj mineral'no-syr'evoj universitet  
"Gornyj", otdel IS i TT

(72) Inventor(s):

Lobacheva Ol'ga Leonidovna (RU),  
Dzhevaga Natal'ja Vladimirovna (RU),  
Lutskij Denis Sergeevich (RU),  
Litvinova Tat'jana Evgen'evna (RU),  
Chirkst Dmitrij Ehduardovich (RU)

(73) Proprietor(s):

federal'noe gosudarstvennoe bjudzhetnoe  
obrazovatel'noe uchrezhdenie vysshego  
professional'nogo obrazovaniya "Natsional'nyj  
mineral'no-syr'evoj universitet "Gornyj" (RU)

(54) **METHOD OF EXTRACTING CATIONS  $\text{Eu}^{+3}$  FROM WATER-SALT SOLUTIONS**

(57) Abstract:

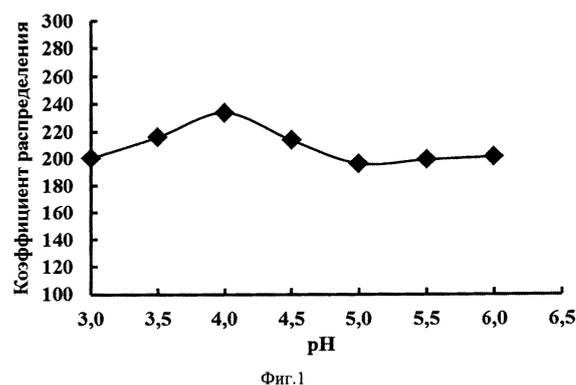
FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to a method of extracting europium (III) cations from a weak or technogenic raw material by liquid extraction. The method of extracting the europium (III) cations includes liquid extraction from water-salt solutions with the application of isoctyl alcohol as an extractant. Before extraction into the water-salt solution added is SAS of an anion type, which is represented by sodium dodecylsulphate, with the formation of europium dodecylsulphate solvate for its transportation through a water and organic phase. Sodium dodecylsulphate is added into the solution in a concentration, corresponding to stoichiometry of a reaction:  $\text{Eu}^{+3} + 3\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{OSO}_3\text{Na} = \text{Eu}[\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{OSO}_3]_3 + 3\text{Na}^+$ , where  $\text{Eu}^{+3}$  is the europium cation,  $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{OSO}_3\text{Na}$  is sodium dodecylsulphate,  $\text{Eu}[\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{OSO}_3]_3$  is the

solvate. Liquid extraction is realised at pH=3.0-6.0.

EFFECT: increase of the europium extraction degree due to the formation of strong solvates of europium and extraction of the europium cations from water solutions of its salts.

1 dwg



Способ относится к области извлечения веществ органическими экстрагентами из водных растворов, в частности к способам получения редкоземельных металлов (РЗМ) из бедного или техногенного сырья с помощью жидкостной экстракции.

Известен способ экстракции РЗЭ из водных растворов (патент РФ №97111518, опубл. 10.10.1998 г.), включающий контакт экстрагента и раствора, перемешивание смеси, отстаивание и разделение фаз, отличающийся тем, что в качестве экстрагента используют техническую смазку, в своем составе имеющую инертный разбавитель, при следующем соотношении компонентов, мас. %: олеиновая кислота - 10-12, триэтаноламин - 4,5-6,0, машинное масло (инертный разбавитель) - остальное, а экстракцию осуществляют в интервале  $0 < \text{pH} < 10$  непрерывным регулированием оптимальной величины pH в течение не более двух часов.

Недостатком способа является слабая избирательность метода к извлечению индивидуальных ионов РЗЭ, а также сложность в поддержании точного pH процесса. Для получения чистых растворов индивидуальных РЗЭ требуется массивный многостадийный каскад экстракторов.

Известен способ извлечения ионов самария и европия ионной флотацией с применением додецилсульфата натрия (патент РФ №2426599, опубл. 20.10.2010 г.), ионы самария и европия извлекают ионной флотацией с додецилсульфатом натрия, взятом в соотношении 1:3 по стехиометрической схеме.  $\text{Me}^{3+} + 3\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{OSO}_3^- = \text{Me}(\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{OSO}_3)_3$ , где Me - катион самария или европия,  $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{OSO}_3^-$  - додецилсульфат-ион.

Недостатком способа является неполное извлечение катионов из водных растворов его солей.

Известен способ выделения ионов европия из смеси РЗЭ (патент РФ №92001109, опубл. 27.03.1995 г.), заключается в восстановлении европия до двухвалентного состояния металлом-восстановителем (алюминия) и отделении концентрата европия в виде сульфата от сопутствующих РЗЭ. Восстановление проводят в присутствии фтор-ионов. Извлечение европия из суммы РЗЭ составляет до 98,5%, содержание его в конечном продукте - до 99,9%.

Известен способ выделения европия из смеси редкоземельных элементов (патент РФ №2060944, опубл. 27.05.1996 г.), сернокислый раствор, содержащий редкоземельные элементы, обрабатывают фторидом натрия и металлическим алюминием. Образовавшийся осадок отделяют от раствора. Извлечение европия в осадок 98,5%.

Недостатками способа являются малая универсальность метода (применение только в сернокислотных растворах), низкое извлечение европия из раствора, сложность дальнейшей переработки полученного осадка.

Известен способ извлечения европия из смеси редкоземельных элементов (авторское свидетельство №1774670, опубл. 30.03.1994 г.). В исходную смесь РЗЭ подают серную кислоту. Полученный раствор обрабатывают в двух фильтр-прессных электролизерах. В первом электролизере раствор прокачивают через пористый углеграфитовый катод при кажущейся плотности тока  $0.95-1.0 \text{ A/cm}^2$ . Отделяют осадок образовавшегося сульфата европия. Маточный раствор обрабатывают во втором электролизере при кажущейся плотности тока  $5-6.5 \text{ A/cm}^2$ . Отделяют осадок сульфата самария и получают раствор, содержащий гадолиний.

Недостатком способа является сложность аппаратного оформления предложенного метода и недостаточная селективность метода.

Известен способ извлечения катионов европия (III) из растворов солей (патент РФ №2482201, опубл. 10.10.1998 г.), принят за прототип. В процессе флотоэкстракции

катионов европия (III) используют в качестве органической фазы изооктиловый спирт, а в качестве собирателя ПАВ анионного типа додецилсульфат натрия в концентрации, соответствующей стехиометрии реакции:  $\text{Eu}^{+3} + 3\text{NaDS} = \text{Eu}(\text{DS})_3 + 3\text{Na}^+$ , где  $\text{Eu}^{+3}$  - катион

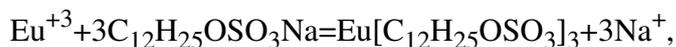
5 европия (III),  $\text{DS}^-$  - додецилсульфат-ион. При этом флотоэкстракцию осуществляют при pH 7,5-8,5 и соотношении органической и водной фаз 1/20-1/40. Техническим результатом является увеличение степени извлечения европия (III).

Недостатком способа является неполное извлечение катионов европия из водных растворов его солей. Изменение флотационного процесса экстракционным позволит

10 достичь более высоких показателей извлечения. Техническим результатом изобретения является увеличение степени извлечения катионов европия (III).

Технический результат достигается тем, что в способе извлечения катионов европия (III), включающем жидкостную экстракцию с использованием экстрагента и

15 поверхностно-активного вещества, в качестве экстрагента используют изооктиловый спирт, а в качестве поверхностно-активного вещества используют додецилсульфат натрия в концентрации, соответствующей стехиометрии реакции:



20 где  $\text{Eu}^{+3}$  - катион европия (III),  $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{OSO}_3\text{Na}$  - додецилсульфат натрия,  $\text{Eu}[\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{OSO}_3]_3$  - сольват,

при этом жидкостную экстракцию осуществляют при pH=3,0-6,0.

Использование в качестве экстрагента изооктилового спирта и ПАВ анионного типа додецилсульфата натрия обеспечивает значительное увеличение степени извлечения

25 катионов европия (III) при жидкостной экстракции. Додецилсульфат натрия сочетает в себе свойства собирателя и вспенивателя, легко регенерируется. В растворе катионы европия (III) образуют с додецилсульфатом натрия прочные сольваты, вследствие ориентации полярной группы к катиону и экранированием сольвата с внешней стороны

30 неполярными радикалами. Перенос сольвата в органическую фазу обеспечен взаимодействием с ним изооктилового спирта, что подтверждают сдвиг частоты валентных колебаний  $\nu_{\text{O-H}}$ , а также отсутствие растворения додецилсульфата натрия в неполярных растворителях.

Использование в качестве органической фазы изооктилового спирта  $\text{C}_8\text{H}_{18}\text{O}$

35 обеспечивает возможность извлечения катионов европия (III) в составе сольватов с додецилсульфатом натрия. Концентрация додецилсульфата натрия, соответствующая стехиометрии реакции:



40 где - катион европия,  $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{OSO}_3\text{Na}$  - додецилсульфат натрия,  $\text{Eu}[\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{OSO}_3]_3$  - сольват, позволяет увеличить степень извлечения катионов европия (III) при жидкостной экстракции и уменьшить затраты додецилсульфата натрия. Параметром извлечения катионов европия (III) является коэффициент распределения  $K_p$ . Величину  $K_p$

45 извлекаемого иона между водной и органической фазами рассчитывали по отношению концентрации катиона европия (III) -  $[\text{Eu}^{+3}]$  в органической фазе к концентрации  $[\text{Eu}^{+3}]$  в водной фазе соответственно формуле:  $K = [\text{Eu}^{+3}]_{\text{org}} / [\text{Eu}^{+3}]_{\text{aq}}$ .

Величина коэффициента распределения катионов европия (III) между водной и

органической фазы достигает величины 200-250. Осуществление жидкостной экстракции при pH=3,0-6,0 обеспечивает увеличение степени извлечения самария до 90% и уменьшение затрат додецилсульфата натрия (установлено экспериментально).

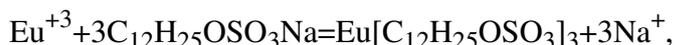
Способ осуществляют следующим образом. Использовали 200 мл водного раствора нитрата европия (III) с концентрацией катионов европия (III) 0,001 моль/л. В качестве ПАВ анионного типа использовали додецилсульфат натрия в виде порошка массой 0,1728 г, концентрация которого в растворе нитрата европия (III) соответствовала стехиометрии реакции, а в качестве экстрагента - изооктиловый спирт  $C_8H_{18}O$  - 5 мл. Процесс жидкостной экстракции осуществляли в лабораторной модели экстрактора с мешалкой марки ES-8300 D со скоростью около 700 об/мин. Порошок додецилсульфата натрия добавляют в раствор нитрата европия (III), перемешивают, затем добавляют изооктиловый спирт и осуществляют процесс жидкостной экстракции в течение 30 мин при значении pH 3-6. В процессе жидкостной экстракции происходит образование сольвата и его растворение в изооктиловом спирте. Экстракт переливают в делительные воронки объемом 0,25 л и оставляют при комнатной температуре для расслаивания фаз в течение 3-5 суток. Затем, после разделения фаз, водную фазу анализировали фотометрическим методом на содержание катионов европия (III). Методом инфракрасной спектроскопии определяли форму экстрагируемых солей в органической фазе - изооктиловом спирте.

На Фиг.1 представлена зависимость коэффициентов распределения катионов европия (III) от pH водной фазы растворов солей.

Таким образом, способ позволяет получить 90% извлечения катионов европия (III) из водного раствора его солей.

#### Формула изобретения

Способ извлечения катионов  $Eu^{3+}$  из водно-солевых растворов, включающий жидкостную экстракцию с использованием в качестве экстрагента изооктилового спирта, отличающийся тем, что в водно-солевой раствор добавляют ПАВ анионного типа, в качестве которого используют додецилсульфат натрия, с образованием сольвата додецилсульфата европия для транспортирования его через водную в органическую фазу, при этом додецилсульфат натрия добавляют в концентрации, соответствующей стехиометрии реакции:



где  $Eu^{+3}$  - катион европия,  
 $C_{12}H_{25}OSO_3Na$  - додецилсульфат натрия,  
 $Eu[C_{12}H_{25}OSO_3]_3$  - сольват,  
 и жидкостную экстракцию осуществляют при pH=3,0-6,0.