

# РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



## ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2548836

### СПОСОБ ИЗВЛЕЧЕНИЯ КАТИОНОВ САМАРИЯ (III) ИЗ ВОДНЫХ ФАЗ

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

Автор(ы): *см. на обороте*

Заявка № 2013156081

Приоритет изобретения 17 декабря 2013 г.

Зарегистрировано в Государственном реестре изобретений Российской Федерации 24 марта 2015 г.

Срок действия патента истекает 17 декабря 2033 г.

Врио руководителя Федеральной службы по интеллектуальной собственности

Л.Л. Кирий





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

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
 ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2013156081/02, 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 2481141 C1, 10.05.2013. RU 2426599 C2, 20.08.2011. WO 01/04366 A1, 18.01.2001; . US 5015447 A, 14.05.1991; . WO 0104366 A1, 18.01.2001; . US 5639433 A, 17.06.1997; . EP 1071828 A1, 31.01.2001

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),  
 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 САМАРИЯ (III) ИЗ ВОДНЫХ ФАЗ

(57) Реферат:

Изобретение относится к способу извлечения самария (III) из бедного или техногенного сырья, в частности флотоэкстракцией из водных фаз. В процессе флотоэкстракции самария (III) в качестве органической фазы используют изооктиловый спирт, а в качестве собирателя - ПАВ анионного типа додецилсульфат натрия в концентрации, соответствующей стехиометрии реакции:  $Sm^{+3} + 3NaDS = Sm(DS)_3 + 3Na^+$ , где  $Sm^{+3}$  - катион

самария (III),  $DS^-$  - 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 самария (III) за счет образования прочных комплексов катионов самария (III) с додецилсульфатом натрия, переходящих в органическую фазу. 1 ил., 1 пр.

RU 2 548 836 C1

RU 2 548 836 C1



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.

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

(21)(22) Application: 2013156081/02, 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 linija, 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),  
Chirkst Dmitrij Ehduardovich (RU)

(73) Proprietor(s):

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

(54) **METHOD OF EXTRACTING SAMARIUM (III) CATIONS FROM WATER PHASES**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: in the process of flotation-extraction of samarium (III) as the organic phase applied is isooctyl alcohol, and as a collector - SAS of an anion type sodium dodecylsulphate in the concentration, corresponding to the reaction stoichiometry:  $Sm^{+3} + 3NaDS = Sm(DS)_3 + 3Na^+$ , where  $Sm^{+3}$  is the samarium (III) cation,  $DS^-$  is dodecylsulphate-ion. Flotation-

extraction is realised at  $pH=7.5-8.5$  and a ratio of organic and water phase being 1/20-1/40.

EFFECT: increased degree of samarium extraction due to the formation of strong complexes of samarium cations with sodium dodecylsulphate, transferred into the organic phase.

1 dwg, 1 ex

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 экстракционного извлечения и разделения ТПЭ и РЗЭ из азотнокислых растворов (патент РФ №2106030, опубликован 27.02.1998). Извлечение и разделение ТПЭ (твердых полимерных электролитов) и РЗЭ (редкоземельных элементов) из азотнокислых жидких отходов проводят экстракцией раствором циркониевой соли фосфорорганической кислоты, преимущественно дибутилфосфорной кислоты (ДБФК) в нейтральном фосфорорганическом реагенте. В качестве органического реагента используют преимущественно трибутилфосфат концентрации 5-45 об.% в инертном разбавителе. В процессе экстракции молярное соотношение  $Zr/ДБФК=1/50-1/4$ . Экстрагент является совместимым с экстракционной технологией "Пурекс-процесса". ТПЭ и РЗЭ разделяют путем промывки экстрагента раствором азотной кислоты концентрации 3-12 моль/л, после чего проводят реэкстракцию РЗЭ. Обратный экстрагент регенерируют путем удаления циркониевой соли фосфорорганической кислоты карбонатно-щелочной промывкой.

Недостатком способа является слабая избирательность метода и невозможность дальнейшего разделения индивидуальных РЗЭ. Работоспособность исключительно в кислотных средах.

Известен способ извлечения редкоземельных элементов из технологических и продуктивных растворов и пульп (патент РФ №2484162, опубликован 10.06.2013). Способ извлечения редкоземельных элементов из растворов, содержащих железо (III) и алюминий, включает сорбцию редкоземельных элементов на сорбенте. В качестве сорбента используют амфолит с иминодиацетатными функциональными группами. Сорбцию проводят после предварительной нейтрализации или подкисления раствора до  $pH=4-5$  любым щелочным или кислым агентом с дальнейшим введением амфолита в полученную пульпу без отделения твердой части. Сорбцию осуществляют при соотношении амфолит: пульпа 1:50-1:150, времени контакта фаз 3-6 часов и в присутствии восстановителя.

Недостатком способа является длительное время контакта фаз. Способ не описывает параметры процесса элюирования амфолита, что затрудняет выделение РЗМ из твердой фазы в виде индивидуальных соединений.

Известен способ извлечения редкоземельных металлов из водных растворов (патент РФ №2484163, опубликован 03.04.2012) 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  $O:V=1:(9-11)$  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.

Недостатками способа являются многостадийность процесса и низкая чистота полученных растворов индивидуальных РЗЭ

Известен способ селективного извлечения солей переходных, редкоземельных и актиноидных элементов из многокомпонентных растворов с помощью нанопористых материалов (патент РФ №2472863, опубликован 20.01.2013), включает селективное

извлечение солей в объемах нанопор нанопористых электропроводящих материалов за счет эффекта электростатического взаимодействия дипольных моментов сольватированных ионных комплексов переходных, редкоземельных и актиноидных элементов с электрическим полем двойного электрического слоя границы раздела "стенка нанопоры - раствор". Способ ведут путем последовательного заполнения нанопоры нанопористого электропроводящего материала раствором, содержащим ионные комплексы переходных, и/или редкоземельных, и/или актиноидных элементов, вытеснения из нанопоры слабо локализованных в нанопорах ионных комплексов переходных, редкоземельных и актиноидных элементов давлением газов или жидкостей, заполнения нанопоры раствором неорганической кислоты высокой концентрации, извлечения из нанопор остаточных ионных комплексов переходных, редкоземельных и актиноидных элементов давлением газов или жидкостей. Способ можно вести в электрохимической ячейке.

Недостатком способа является сложность реализации предложенных технологических решений в промышленных или укрупненно лабораторных масштабах.

Известен способ извлечения катионов самария (III) (Патент РФ № RU 2481141, опубликован 31.10.2011 г.), принятый за прототип, включает жидкостную экстракцию с использованием экстрагента - изооктилового спирта и органического разбавителя, в качестве которого используют додецилсульфат натрия в концентрации, соответствующей стехиометрии реакции. Экстракцию осуществляют при pH=3,0-6,0. Изобретение позволяет достигнуть 90% извлечения катионов самария (III) из водных растворов его солей.

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

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

Технический результат достигается тем, что в качестве органической фазы используют изооктиловый спирт, а в качестве собирателя используют ПАВ анионного типа додецилсульфат натрия в концентрации, соответствующей стехиометрии реакции:



где  $\text{Sm}^{+3}$  - катион самария (III), NaDS - додецилсульфат натрия, при этом флотоэкстракцию осуществляют при pH=7,5-8,5 и соотношении органической и водной фаз 1/20-1/40.

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

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

Экспериментально установлено, что величина коэффициента распределения катионов самария (III) между водной и органической фазами зависит от pH раствора водной фазы. Осуществление процесса флотоэкстракции при pH=7,5-8,5 также обеспечивает

увеличение степени извлечения катионов самария (III) не менее 98%.

Соотношение органической и водной фаз 1/20-1/40 также обеспечивает увеличение степени извлечения катионов самария (III) не менее 98% (получено экспериментально).

Способ осуществляют следующим образом. К водному раствору соли самария (III) добавляют собиратель - ПАВ анионного типа, перемешивают, доводят pH до 7,5-8,5. В качестве ПАВ анионного типа используют додецилсульфат натрия, концентрация которого соответствует стехиометрии указанной реакции. Затем добавляют органическую фазу, в качестве которой используют изооктиловый спирт, в соотношении органической и водной фазы 1/20-1/40. Флотоэкстракцию проводят в течение 15 мин. После флотоэкстракции раствор анализируют на содержание катионов самария (III).

Способ поясняется примером. Проводят флотоэкстракцию в колонке, выполненной в виде цилиндра, дном которого служил фильтр Шотта. К 200 мл раствора нитрата самария (III) концентрацией 0,001 моль/л добавляли ПАВ анионного типа додецилсульфат натрия в количестве, соответствующем концентрации 0,003 моль/л. pH водного раствора довели до 7,5-8,5. Раствор переливали в колонку, добавляли 10 мл органической фазы изооктилового спирта и проводили процесс флотоэкстракции в течение 15 мин. После флотоэкстракции раствор, оставшийся в колонке, анализировали на содержание катионов самария (III).

На Фиг.1 представлена экспериментальная зависимость коэффициентов распределения ионов самария (III) от pH водных растворов солей при флотоэкстракции с применением додецилсульфата натрия. Эксперимент показал, что при значении pH=8,0 извлечение катионов самария (III) из раствора достигает не менее 98%.

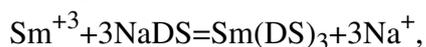
Таким образом, способ позволяет достигнуть увеличения степени извлечения самария (III) из раствора его солей.

25

#### Формула изобретения

Способ извлечения самария (III) из водных фаз, включающий использование органической фазы, отличающийся тем, что извлечение самария (III) ведут флотоэкстракцией с использованием в качестве органической фазы изооктилового спирта, а в качестве собирателя - ПАВ анионного типа додецилсульфат натрия в концентрации, соответствующей стехиометрии реакции:

30

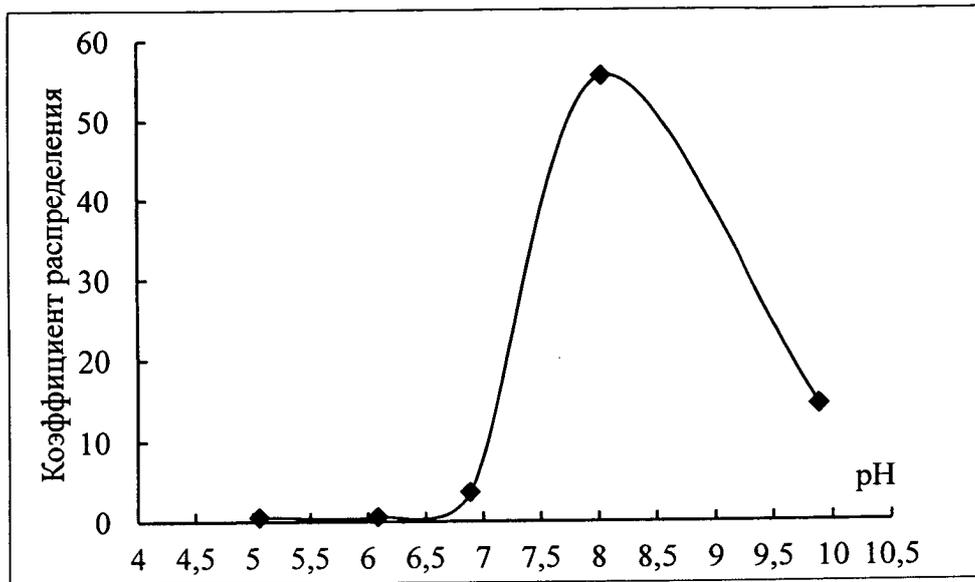


35

где  $\text{Sm}^{+3}$  - катион самария (III),  
 NaDS - додецилсульфат натрия,  
 при этом флотоэкстракцию осуществляют при pH=7,5-8,5 и соотношении органической и водной фаз 1/20-1/40.

40

45



Фиг. 1