

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2566790

СПОСОБ ИЗВЛЕЧЕНИЯ СОЛЕЙ ПРАЗЕОДИМА (III)

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

Автор(ы): *см. на обороте*

Заявка № 2014130569

Приоритет изобретения 22 июля 2014 г.

Зарегистрировано в Государственном реестре изобретений Российской Федерации 30 сентября 2015 г.

Срок действия патента истекает 22 июля 2034 г.

Заместитель руководителя Федеральной службы по интеллектуальной собственности

Л.Л. Кирий





(51) МПК
C01F 17/00 (2006.01)
C22B 59/00 (2006.01)
B03D 1/012 (2006.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
 ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2014130569/05, 22.07.2014

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
 22.07.2014

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 22.07.2014

(45) Опубликовано: 27.10.2015 Бюл. № 30

(56) Список документов, цитированных в отчете о
 поиске: SU 1691307 A1, 15.11.1991. RU 2424340
 C1, 20.07.2011. EP 1496063 B1, 19.08.2009. US
 5192443 A1, 09.03.1993. CN 101289217 A,
 22.10.2008.

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),
 Берлинский Игорь Вячеславович (RU),
 Черемисина Ольга Владимировна (RU),
 Шульгин Игорь Андреевич (RU)

(73) Патентообладатель(и):

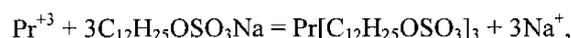
федеральное государственное бюджетное
 образовательное учреждение высшего
 профессионального образования
 "Национальный минерально-сырьевой
 университет "Горный" (RU)

(54) СПОСОБ ИЗВЛЕЧЕНИЯ СОЛЕЙ ПРАЗЕОДИМА (III)

(57) Реферат:

Изобретение может быть использовано при
 получении редкоземельных металлов (РЗМ) из
 бедного или техногенного сырья с помощью
 ионной флотации. Способ извлечения солей
 празеодима (III) из нитратных растворов
 включает введение в раствор собирателя -
 додецилсульфата натрия. Додецилсульфат натрия
 берут в концентрации, соответствующей

стехиометрии реакции:



где Pr^{+3} - катион празеодима, $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{OSO}_3\text{Na}$ -
 додецилсульфат натрия. Флотацию осуществляют
 при pH от 6,0 до 7,0. Изобретение позволяет
 повысить степень извлечения катионов
 празеодима (III) до 99%. 2 ил., 1 пр.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.
C01F 17/00 (2006.01)
C22B 59/00 (2006.01)
B03D 1/012 (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**(21)(22) Application: **2014130569/05, 22.07.2014**(24) Effective date for property rights:
22.07.2014

Priority:

(22) Date of filing: **22.07.2014**(45) Date of publication: **27.10.2015** Bull. № 30

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),
Berlinskij Igor' Vjacheslavovich (RU),
Cheremisina Ol'ga Vladimirovna (RU),
Shul'gin Igor' Andreevich (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 PRASEODYMIUM (III) SALTS EXTRACTION**

(57) Abstract:

FIELD: metallurgy.

SUBSTANCE: invention can be used during production of rare-earth metals from lean or industrial raw materials using the ionic flotation. Method of praseodymium (III) salts extraction from nitrate solutions includes collector, i.e. sodium dodecyl sulphate, injection to the solution. The sodium dodecyl sulphate is taken at concentration corresponding to

reaction stoichiometry: $Pr^{+3} + 3C_{12}H_{25}OSO_3Na = Pr[C_{12}H_{25}OSO_3]_3 + 3Na^+$, where Pr^{+3} is cation of praseodymium, $C_{12}H_{25}OSO_3Na$ is sodium dodecyl sulphate. Flotation is performed at pH from 6.0 to 7.0.

EFFECT: invention increases degree of extraction of praseodymium (III) cations to 99%.

2 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 ионной флотации.

Известен способ извлечения редкоземельных элементов из кислых растворов (патент RU №2172719, опубл. 27.08.2001), где в качестве поверхностно-активного вещества использовали фосфорорганический реагент-собиратель в виде диалкилфосфорной кислоты. Исходный азотно-фосфорнокислый раствор содержит более 2,7 г/л ионов кальция и имеет pH 0,3-1,0. Перед нейтрализацией раствора аммиаком доводят содержание сульфат-ионов до обеспечения мольного соотношения $\text{CaO}:\text{SO}_4^{2-}=1,0:0,5-1,0$.

Недостатком способа является необходимость поддержания сильноокислых сред, потому что с ростом pH повышается степень диссоциации диалкилфосфорных кислот.

Известен способ извлечения редкоземельных элементов из кислых растворов (Патент RU №2082673, опубл. 27.06.1997). Способ включает введение в исходный раствор фосфорорганического реагента-собирателя, в качестве которого используют диалкилфосфорные кислоты, содержащие в алкильной цепи 7-14 атомов углерода. Процесс ведут из сильноокислых растворов с pH 0,4-4,0 при температуре не более 100°C.

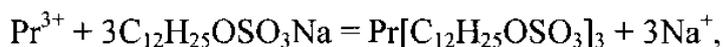
Недостатками способа является недостаточно полное извлечение катионов празеодима из водных растворов.

Известен «Способ извлечения катионов редкоземельных металлов из водных растворов солей флотацией» (Szeglowski Z., Bittner-Jankowska M., Mikulski J. Ion flotation of the rare-earth elements) (Ионная флотация некоторых редкоземельных элементов// Nucleonika, 1973, v. 18, №7, p. 299-307), принятый за прототип, где в процессе флотации использовано в качестве собирателя анионогенное поверхностно-активное вещество (ПАВ) - тетрадецилсульфат натрия. Извлечение проводили из водных растворов в присутствии хлорида аммония и лимонной кислоты и достигает значения - 96%.

Недостатком способа является недостаточно полное извлечение ионов металлов из растворов их солей.

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

Технический результат достигается тем, что в качестве собирателя используют додецилсульфат натрия в концентрации, соответствующей стехиометрии реакции:



где Pr^{3+} - катион празеодима, $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{OSO}_3\text{Na}$ - додецилсульфат натрия, при этом процесс ионной флотации осуществляют при pH от 6,0 до 7,0.

Способ поясняется следующими фигурами:

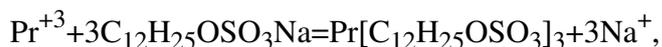
фиг. 1 - зависимость коэффициентов распределения катионов празеодима (III) от pH водной фазы растворов солей;

фиг. 2 - экспериментальные данные по ионной флотации катионов празеодима (III) из растворов его солей с применением додецилсульфата натрия в зависимости от pH раствора.

Использование в качестве собирателя ПАВ анионного типа додецилсульфата натрия обеспечивает увеличение степени извлечения катионов празеодима (III) при ионной флотации, уменьшение затрат используемого собирателя. Додецилсульфат натрия сочетает в себе свойства как собирателя, так и вспенивателя, легко регенерируется. В растворе катионы празеодима (III) образуют с додецилсульфатом натрия прочные

комплексы, которые вследствие гидрофобности алкильных радикалов пузырьками воздуха переносятся в пенную фазу.

Концентрация додецилсульфата натрия, соответствующая стехиометрии реакции:



где Pr^{+3} - катион празеодима, $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{OSO}_3\text{Na}$ - додецилсульфат натрия,

позволяет увеличить степень извлечения празеодима при ионной флотации и уменьшить затраты додецилсульфата натрия.

Параметром извлечения катионов празеодима (III) является коэффициент распределения K_p . Величину K_p извлекаемого иона между водной и органической фазами

рассчитывали по отношению концентрации $[\text{Pr}^{+3}]$ в пене к концентрации $[\text{Pr}^{+3}]$ в камерном остатке соответственно формуле: $K = [\text{Pr}^{+3}]_{\text{org}} / [\text{Pr}^{+3}]_{\text{aq}}$.

Экспериментально установлено, что величина коэффициента распределения катионов празеодима (III) между водной и органической фазами зависит от pH раствора.

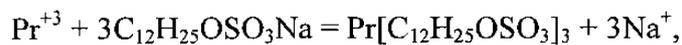
Осуществление ионной флотации при pH 6,0-7,0 также обеспечивает увеличение степени извлечения празеодима до 99% и уменьшение затрат додецилсульфата натрия.

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 празеодима (III) в качестве модельного процесса использовали 200 мл водного раствора нитрата празеодима (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 празеодима (III).

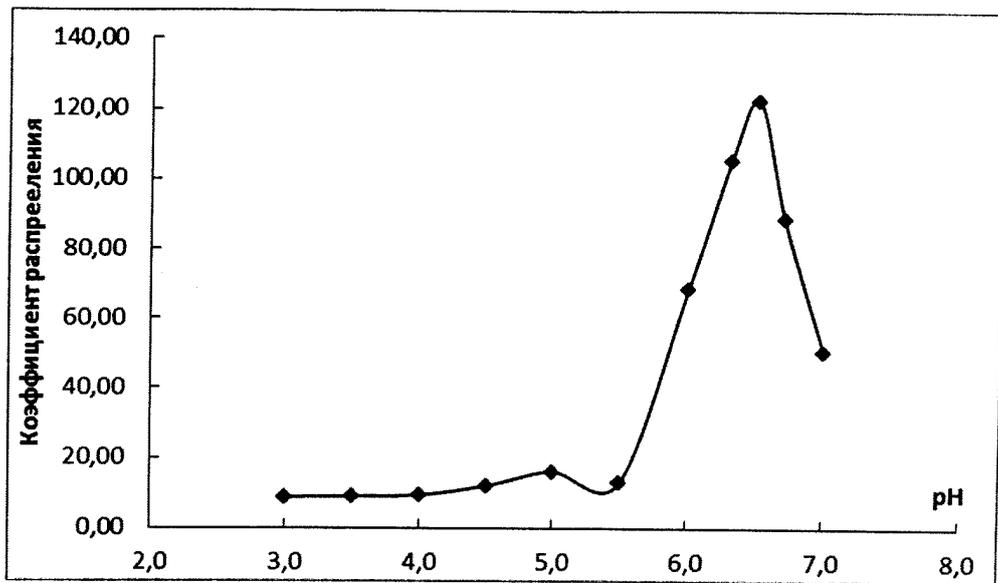
На фиг.1 представлена зависимость коэффициентов распределения катионов празеодима (III) от pH водной фазы растворов солей. На фиг.2 представлены экспериментальные данные по флотации катионов празеодима (III) из растворов его солей с применением додецилсульфата натрия. Эксперимент показал, что при значении pH 6,5 извлечение катионов празеодима (III) из нитратного раствора достигает 99%.

Формула изобретения

Способ извлечения солей празеодима (III), включающий введение в раствор собирателя - додецилсульфата натрия, и извлечение ведут из нитратных растворов, отличающийся тем, что в качестве собирателя используют додецилсульфат натрия в концентрации, соответствующей стехиометрии реакции:



где Pr^{+3} - катион празеодима, $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{OSO}_3\text{Na}$ - додецилсульфат натрия, при этом флотацию осуществляют при pH от 6,0 до 7,0.



Фиг.1

pH	[Pr ⁺³] в камерном остатке, моль/л	К _р
3,0	1,90	8,7
3,5	4,10	9,0
4,0	5,70	9,3
4,5	6,30	12,0
5,0	8,30	16,0
5,5	10,30	12,8
6,0	1,50	68,4
6,3	1,36	105,3
6,5	1,50	122,4
6,7	2,00	88,6
7,0	2,30	50,2

Фиг. 2