

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2584626

СПОСОБ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ГОЛЬМИЯ (III) ИЗ РАСТВОРОВ СОЛЕЙ

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

Автор(ы): *см. на обороте*

Заявка № 2014152093

Приоритет изобретения **22 декабря 2014 г.**

Зарегистрировано в Государственном реестре изобретений Российской Федерации **25 апреля 2016 г.**

Срок действия патента истекает **22 декабря 2034 г.**

Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности

Г.П. Ивлиев





(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: 2014152093/02, 22.12.2014

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
 22.12.2014

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 22.12.2014

(45) Опубликовано: 20.05.2016 Бюл. № 14

(56) Список документов, цитированных в отчете о
 поиске: (см. прод.)

Адрес для переписки:

199106, Санкт-Петербург, В.О., 21 линия, 2,
 ФГБОУ ВПО "Национальный минерально-
 сырьевой университет "Горный", отдел
 интеллектуальной собственности и трансфера
 технологий (отдел ИС и ТТ)

(72) Автор(ы):

Лобачева Ольга Леонидовна (RU),
 Берлинский Игорь Вячеславович (RU),
 Черемисина Ольга Владимировна (RU),
 Хрускин Станислав Владимирович (RU)

(73) Патентообладатель(и):

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

(54) СПОСОБ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ГОЛЬМИЯ (III) ИЗ РАСТВОРОВ СОЛЕЙ

(57) Реферат:

Изобретение относится к получению редкоземельных металлов (РЗМ) или их оксидов из бедного или техногенного сырья с помощью метода флотоэкстракции. Способ извлечения гольмия (III) из водных фаз включает флотоэкстракцию с использованием органической фазы и собирателя. При этом в качестве органической фазы используют изооктиловый спирт, а в качестве собирателя - поверхностно-активное вещество анионного типа -

додецилсульфат натрия в концентрации, соответствующей стехиометрии реакции:

$\text{Ho}^{+3} + 3\text{NaDS} = \text{Ho}(\text{DS})_3 + 3\text{Na}^+$, где Ho^{+3} - катион гольмия (III), NaDS - додецилсульфат натрия. Флотоэкстракцию осуществляют при pH от 5,3 до 9,5 и соотношении органической и водной фаз от 1/20 до 1/40. Способ позволяет достигнуть увеличения степени извлечения гольмия (III) из раствора его солей. 1 ил., 1 пр.

(56) (продолжение):

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..

RU 2 584 626 C1

RU 2 584 626 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: 2014152093/02, 22.12.2014

(24) Effective date for property rights:
22.12.2014

Priority:

(22) Date of filing: 22.12.2014

(45) Date of publication: 20.05.2016 Bull. № 14

Mail address:

199106, Sankt-Peterburg, V.O., 21 liniya, 2, FGBOU
VPO "Natsionalnyj mineralno-syrevoj universitet
"Gornyj", otdel intellektualnoj sobstvennosti i
transfera tekhnologij (otdel IS i TT)

(72) Inventor(s):

Lobacheva Olga Leonidovna (RU),
Berlinskij Igor Vjacheslavovich (RU),
CHeremisina Olga Vladimirovna (RU),
KHruskin Stanislav Vladimirovich (RU)

(73) Proprietor(s):

federalnoe gosudarstvennoe bjudzhetnoe
obrazovatelnoe uchrezhdenie vysshego
professionalnogo obrazovaniya "Natsionalnyj
mineralno-syrevoj universitet "Gornyj" (RU)

(54) **METHOD FOR EXTRACTION OF HOLMIUM (III) FROM SALT SOLUTIONS**

(57) Abstract:

FIELD: metallurgy.

SUBSTANCE: invention relates to production of rare-earth metals or their oxides from lean or industrial raw material using floatation extraction. Method to extract holmium (III) from water phases involves floatation extraction using organic phase and collector. At that, organic phase used is isooctyl alcohol, and collector is anionic surfactant, sodium dodecyl sulfate

in concentration corresponding to stoichiometry:
 $\text{Ho}^{+3} + 3\text{NaDS} = \text{Ho}(\text{DS})_3 + 3\text{Na}^+$, where Ho^{+3} is holmium (III) cation, NaDS is sodium dodecyl sulfate. Floatation extraction is carried out at pH from 5.3 to 9.5 and ratio of organic and aqueous phases from 1/20 to 1/40.

EFFECT: method enables to achieve high degree of extraction of holmium (III) from solution of its salts.

1 cl, 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 твердых полимерных электролитов (ТПЭ) и редкоземельных элементов (РЗЭ) из азотнокислых растворов (патент РФ №2106030, опубликован 27.02.1998 г.). Извлечение и разделение ТПЭ и РЗЭ 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. Обратной экстрагент регенерируют путем удаления циркониевой соли фосфорорганической кислоты карбонатно-щелочной промывкой.

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

Известен способ извлечения редкоземельных элементов из технологических и продуктивных растворов и пульп (патент РФ №2484162, опубликован 10.06.2013 г.). 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.

Известен универсальный способ селективного извлечения солей переходных, редкоземельных и актиноидных элементов из многокомпонентных растворов с помощью нанопористых материалов (патент РФ №2472863, опубликован 20.01.2013 г.), включает селективное извлечение солей в объемах нанопор 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 нанопор нанопористого электропроводящего материала раствором, содержащим ионные комплексы переходных, и/или редкоземельных, и/или актиноидных элементов, вытеснения из нанопор слабо локализованных ионных комплексов переходных, редкоземельных и актиноидных элементов.

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

Известен способ выделения гадолиния экстракцией фосфорорганическими соединениями (патент № RU 2518619, опубл. 10.06.2014 г.), включающий извлечение тербия, диспрозия и более тяжелых РЗЭ в органическую фазу, промывку и реэкстракцию на первой стадии, отличающийся тем, что из полученного рафинатного раствора на второй стадии извлекают в органическую фазу гадолиний, оставляя европий, самарий,

неодим и остальные цериевые РЗЭ в водной фазе. Из полученной органической фазы извлекают гадолиний в реэкстракт, причем весь реэкстракт, содержащий гадолиний, возвращают на стадию промывки и ведут процесс до достижения требуемого содержания самария и европия в гадолиний, выводят полученный раствор гадолиния и процесс

5 повторяют вновь.

Недостатком является сложность предложенных технологических решений в стадии промывки реэкстракта.

Известен способ извлечения редкоземельных металлов (РЗМ) из разбавленных водных кислых растворов, (заявка на изобретение РФ №2013109742, опубл. 10.09.2014 г.), включающий последовательные стадии жидкофазной экстракции РЗМ в органическую фазу и реэкстракции РЗМ из органической фазы, отличающийся тем, что реэкстракция осуществляется осаждением РЗМ в твердую фазу в виде малорастворимой соли сильной кислоты ($pK_a < 0$), в качестве органической фазы используют экстрагенты, выбранные из группы, включающей фосфиноксид в керосине, трибутилфосфат в керосине, ди-2-этилгексил фосфорной кислоты (Д2ЭГФК), малорастворимой солью РЗМ являются сульфаты РЗМ.

15 Недостатком данного метода является то, что реэкстракция РЗМ из органической фазы осуществляется осаждением РЗМ в твердую фазу в виде малорастворимой соли сульфата.

Известен способ экстракционной очистки нитратных растворов, содержащих редкоземельные металлы (РЗМ) (патент РФ №2517651, опубл. 27.05.2014 г.), включающий многоступенчатую противоточную экстракцию примесей из водного азотнокислого раствора трибутилфосфатом (ТБФ), отличающийся тем, что очистке подвергают раствор с концентрацией РЗМ 100-150 г/л, при этом проводят 5 ступеней

25 экстракции с отношением органической и водной фаз $O:V=1:1,1$, после которой проводят 3-5 ступеней промывки с отношением $O:V=10:1$ и 5 ступеней реэкстракции в системе 100%-ный ТБФ - водный раствор азотнокислых солей.

Недостатком метода является многоступенчатость предложенной технологии, включая процессы очистки, промывки и реэкстракции.

Известен способ извлечения редкоземельных металлов из водных растворов (патент РФ №2484163, опубл. 03.04.2012 г.), 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

35 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

40 содержании экстрагента и pH 5,0-5,1.

Недостатком способа является многостадийность процесса и низкая чистота полученных растворов индивидуальных РЗЭ.

Известен способ извлечения редкоземельных металлов из разбавленных водных растворов (Известия Академии наук. Серия химическая. №5. «Флотоэкстракция ионов

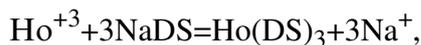
45 церия из разбавленных водных растворов», опубл. 2012 г.), принятый за прототип, который является комбинацией флотации ионов и жидкостной экстракцией катионов редкоземельных металлов органической фазой. В качестве собирателя используют додецилсульфат натрия. В качестве органической фазы используют изо-октиловый

спирт. Флотоэкстракцию катионов церия ведут в течение 2 часов при соотношении объемов органической и водной фаз О:В=1:40.

Недостатком метода является выбор соотношения органической фазы к водной и узкий диапазон области рН, при котором происходит извлечение РЗМ.

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

Технический результат достигается тем, что в качестве органической фазы используют изооктиловый спирт, а в качестве собирателя используют поверхностно-активные вещества (ПАВ) анионного типа додецилсульфат натрия в концентрации,
10 соответствующей стехиометрии реакции:



где Ho^{+3} - катион гольмия (III),

NaDS - додецилсульфат натрия,

15 при этом флотоэкстракцию осуществляют при рН от 5,3 до 9,5 и соотношении органической и водной фаз от 1/20 до 1/40.

Способ поясняется следующим чертежом:

фиг. 1 - экспериментальная зависимость коэффициентов распределения ионов гольмия (III) от рН водных растворов солей при флотоэкстракции с применением додецилсульфата
20 натрия.

Способ осуществляют следующим образом.

К водному раствору соли гольмия (III) добавляют поверхностно-активное (ПАВ) анионогенное вещество, перемешивают, доводят рН от 5,3 до 9,5. В качестве ПАВ анионного типа используют додецилсульфат натрия, концентрация которого
25 соответствует стехиометрии указанной реакции. Флотоэкстракцию проводят в течение 120 мин. После проведения процесса флотоэкстракции раствор анализируют на содержание катионов гольмия (III).

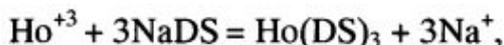
Способ поясняется примером. Проводят флотоэкстракцию в колонке, выполненной в виде цилиндра, дном которого служил фильтр Шотта. К 200 мл раствора нитрата
30 гольмия (III) концентрацией 0,001 моль/л добавляли ПАВ анионного типа - додецилсульфат натрия. Водный раствор доводили до соответствующего рН. Процесс флотоэкстракции проводили в течение 120 мин. Раствор, оставшийся в колонке, через определенный интервал времени анализировали на содержание катионов гольмия (III). Соотношение органической фазы к водной составляет от 1/20 до 1/40.

35 На фиг. 1 представлена экспериментальная зависимость коэффициентов распределения ионов гольмия (III) от рН водных растворов солей при флотоэкстракции с применением додецилсульфата натрия. Эксперимент показал, что при значении рН=7,5 извлечение катионов гольмия (III) из раствора достигает не менее 98%.

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

Формула изобретения

Способ извлечения гольмия (III) из водных фаз, включающий флотоэкстракцию с использованием органической фазы и собирателя, отличающийся тем, что в качестве органической фазы используют изооктиловый спирт, а в качестве собирателя -
45 поверхностно-активное вещество анионного типа додецилсульфат натрия NaDS в концентрации, соответствующей стехиометрии реакции:



где Ho^{3+} - катион гольмия (III),

NaDS - додецилсульфат натрия,

HoDS - додецилсульфат гольмия,

5 при этом флотоэкстракцию осуществляют при pH от 5,3 до 9,5 и соотношении органической и водной фаз от 1/20 до 1/40.

10

15

20

25

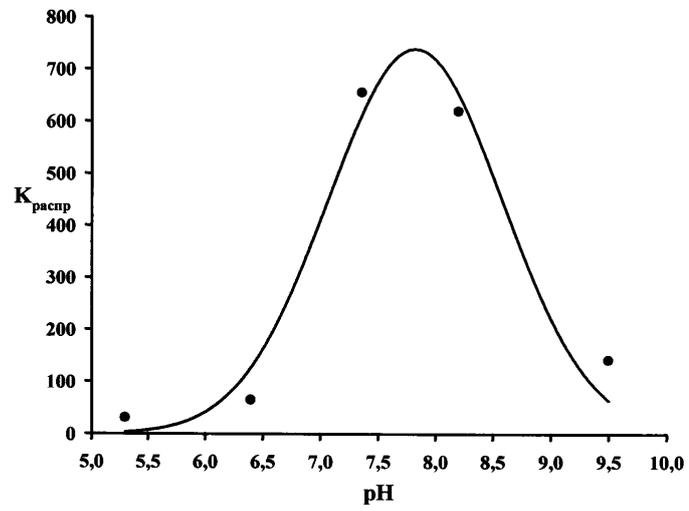
30

35

40

45

СПОСОБ ИЗВЛЕЧЕНИЯ КАТИОНОВ ГОЛЬМИЯ (III) ИЗ РАСТВОРОВ СОЛЕЙ



Фиг. 1