

# РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



## ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2587699

### СПОСОБ РАЗДЕЛЕНИЯ ЭРБИЯ, САМАРИЯ И ПРАЗЕОДИМА ОЛЕИНОВОЙ КИСЛОТОЙ ИЗ НИТРАТНО-ХЛОРИДНЫХ СРЕД

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

Автор(ы): *см. на обороте*

Заявка № 2014148058

Приоритет изобретения **27 ноября 2014 г.**

Зарегистрировано в Государственном реестре изобретений Российской Федерации **27 мая 2016 г.**

Срок действия патента истекает **27 ноября 2034 г.**

Руководитель Федеральной службы  
по интеллектуальной собственности

Г.П. Ивлиев







**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ**

**(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ**

(21)(22) Заявка: 2014148058/02, 27.11.2014

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
27.11.2014

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 27.11.2014

(45) Опубликовано: 20.06.2016 Бюл. № 17

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: RU 2112067 C1, 27.05.1998. 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. EP 1071828 A1, 31.01.2001. US 5639433 A, 17.06.1997.

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):

Черемисина Ольга Владимировна (RU),  
Луцкий Денис Сергеевич (RU),  
Литвинова Татьяна Евгеньевна (RU),  
Хрускин Станислав Владимирович (RU)

(73) Патентообладатель(и):

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

**(54) СПОСОБ РАЗДЕЛЕНИЯ ЭРБИЯ, САМАРИЯ И ПРАЗЕОДИМА ОЛЕИНОВОЙ КИСЛОТОЙ ИЗ НИТРАТНО-ХЛОРИДНЫХ СРЕД**

(57) Реферат:

Изобретение относится к технологии получения редкоземельных металлов из низкоконцентрированного или вторичного сырья на стадии разделения суммы лантаноидов. Способ разделения эрбия, самария и празеодима из нитратно-хлоридных растворов включает контакт экстрагента и раствора, перемешивание смеси, отстаивание и разделение фаз, использование олеиновой кислоты в качестве экстрагента в инертном разбавителе. При этом экстракцию ведут в три стадии с переводом на первой стадии эрбия в органическую фазу, на

второй - самария и на третьей - празеодима. Объемная доля олеиновой кислоты составляет от 13 до 15%. В качестве инертного разбавителя используют керосин. Экстракцию ведут при pH от 3 до 5, соотношении объемов экстрагента и водного раствора 1:10, содержании хлорида калия или натрия от 0,001 до 0,014 моль/л. Техническим результатом является достаточно высокие коэффициенты извлечения и разделения упомянутых металлов при малом расходе экстрагента, что позволяет улучшить технологические показатели процесса. 3 ил., 1 пр.

R U 2 5 8 7 6 9 9 C 1

R U 2 5 8 7 6 9 9 C 1



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.

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

(21)(22) Application: 2014148058/02, 27.11.2014

(24) Effective date for property rights:  
27.11.2014

Priority:

(22) Date of filing: 27.11.2014

(45) Date of publication: 20.06.2016 Bull. № 17

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):

**CHeremisina Olga Vladimirovna (RU),  
Lutskij Denis Sergeevich (RU),  
Litvinova Tatyana Evgenevna (RU),  
KHruskin Stanislav Vladimirovich (RU)**

(73) Proprietor(s):

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

(54) **METHOD OF SEPARATING ERBIUM, SAMARIUM AND PRASEODYMIUM WITH OLEIC ACID FROM NITRATE-CHLORIDE MEDIA**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to production of rare-earth metals from low or secondary raw material at stage of separation of sum of lanthanides. Method of separating samarium and erbium, praseodymium from nitrate-chloride solutions involves contact of extractant and solution, mixing, settling and separation of phases, use of oleic acid as extractant in inert diluent. At that, extraction is carried out in three stages with transfer of Erbium at first stage in organic phase, samarium at second and praseodymium at third stage. Volume

fraction of oleic acid ranges from 13-15 %. Kerosene is used as said inert latent solvent. Extraction is carried out at pH from 3 to 5, extragent and aqueous solution 1:10, potassium or sodium chloride content of 0.001-0.014 mol/l.

EFFECT: technical result is sufficiently high rates of extraction and separation of said metals with low consumption of extragent, which enables to improve technological parameters of process.

1 cl, 3 dwg, 1 ex

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

Известен способ экстракционного разделения редкоземельных элементов (патент РФ №2034070, опубл. 30.04.1995 г.), в котором иттрий и редкоземельные элементы разделяют экстракционной смесью, содержащей фосфорорганические соединения и углеводородный разбавитель, в качестве фосфорорганического соединения используют гексабутилтрисамид фосфорной кислоты, с дополнительным введением в нее нитрита триалкиламмония и октилового спирта.

Недостатками способа является сложный многокомпонентный состав экстрагента, применение токсичных веществ - триалкиламмония, амида фосфорной кислоты.

Известен способ экстракционного разделения редкоземельных элементов (патент РФ №2319666, опубл. 10.08.2007 г.), методом экстракции в системе жидкость-жидкость между содержащей соли редкоземельных элементов водной фазой и органической фазой, содержащей экстрагент из группы фосфиновых кислот - изододецилфосфтановую кислоту (ИДДФК) концентрацией 1 моль/л и инертный разбавитель.

Недостатком способа является необходимость применения двух экстракционных каскадов для отделения каждого элемента, применимость способа для растворов, концентрированных по содержанию РЗМ (от 0,3 до 1 моль/л).

Известен способ экстракционного разделения редкоземельных элементов (патент РФ №2058938, опубл. 27.04.1996 г.), экстракцию проходят с применением растворов трибутилфосфата в инертном разбавителе в противоточном каскаде, содержащем экстракционную и промывную части и узел реэкстракции 6-8,5 М азотной кислотой. На 1 - 6 ступень со стороны входа экстрагента подают раствор высаливателя из группы нитратов аммония, лития, магния, алюминия в количестве, обеспечивающем их концентрацию от 2 г - экв/л до насыщения.

Недостатками способа являются использование экстрагента с массовой долей трибутилфосфата не менее 80% трибутилфосфата, высокий расход экстрагента, невысокие коэффициенты разделения иттрия и лантаноидов, и в связи с этим невозможность очистки иттрия от данных легких и тяжелых лантаноидов, необходимость применения концентрированных растворов высаливателей - нитратов магния, аммония или алюминия.

Известен способ экстракции редкоземельных элементов (РЗЭ) из водных растворов, (патент РФ №2112067, опубл. 27.05.1998 г.), принятый за прототип, экстракцию РЗЭ выполняют с применением в качестве экстрагента смеси, содержащей массовую долю олеиновой кислоты от 10 до 12%; триэтаноламина от 4,5 до 6,0%; и машинного масла (инертный разбавитель) - остальное, а экстракцию осуществляют в интервале рН от 0 до 10 непрерывным регулированием оптимальной величины рН в течение не более двух часов.

Недостатками являются невысокие значения коэффициентов разделения близких по свойствам редкоземельных элементов и необходимость применения токсичного триэтаноламина для их разделения.

Техническим результатом изобретения является увеличение коэффициентов разделения близких по свойствам редкоземельных элементов при использовании добавок хлористых соединений, вызывающих синергетический эффект при экстракционном разделении.

Технический результат достигается тем, что в качестве органического экстрагента используют олеиновую кислоту в инертном разбавителе, осуществляется контакт органического экстрагента и раствора, перемешивание смеси, отстаивание и разделение на органическую фазу и водную фазу - рафинат, при этом экстракцию ведут в три 5 стадии, на первой проводят отделение эрбия в органическую фазу, на второй - отделение самария в органическую фазу из рафината первой стадии и на третьей - отделение празеодима в органическую фазу из рафината второй стадии, причем объемная доля олеиновой кислоты в разбавителе составляет от 13 до 15%, в качестве инертного разбавителя используют керосин, а экстракцию ведут при рН от 3 до 5, соотношении 10 объемов органического экстрагента и водного раствора 1:10 и содержания хлорида калия или натрия в растворе от 0,001 до 0,014 моль/л.

Способ осуществляют следующим образом.

В качестве экстрагента используют смесь технической олеиновой кислоты и керосина, содержащую объемную долю олеиновой кислоты 15%.

15 Экстракцию ведут в три стадии при соотношении объемов экстрагента и водного раствора  $O:B=1:(9-11)$  на каждой стадии (фиг. 3).

На первой стадии добавляют в указанном соотношении экстрагент и извлекают катионы эрбия (III) из водного раствора с содержанием хлорида калия или хлорида натрия 0,007 моль/л (фиг. 1, 2).

20 Органический экстракт, содержащий катионы эрбия (III), отделяют известным способом, а рафинат, содержащий катионы самария и празеодима, используют во второй стадии экстракции.

Во второй стадии к рафинату добавляют в указанном соотношении экстрагент и извлекают катионы празеодима (III) из водного раствора с содержанием хлорида калия 25 или хлорида натрия 0,014 моль/л (фиг. 1, 2).

Органический экстракт, содержащий катионы празеодима (III), отделяют известным способом, а рафинат, содержащий катионы самария используют в третьей стадии экстракции. В третьей стадии к рафинату добавляют в указанном соотношении 30 экстрагент и извлекают катионы самария (III) при рН водного раствора 5,0-5,1.

При экспериментальных исследованиях контакт фаз выполнен при помощи Parallel Auto-MATE<sup>®</sup> Reactor System производства компании HEL с автоматическим поддержанием заданного значения рН. Расслаивание фаз выполнено на центрифуге производства Koehler<sup>®</sup> K61002.

35 В качестве экстрагента использован раствор с объемной долей технической олеиновой кислоты в керосине 15%. Необходимая для достижения равновесия продолжительность контакта фаз установлена экспериментально и составляет 10 мин. Продолжительность разделения фаз не превышает 5 мин.

Анализ концентрации ионов лантаноидов в водном растворе до и после экстракции 40 выполнен методом комплексонометрического титрования трилоном Б в присутствии индикатора с арсеназо (III) при помощи автоматического титратора Mettler Toledo<sup>®</sup> T70 с фоточувствительным электродом Mettler Toledo<sup>®</sup> DP 5 Phototrode и методом рентгено-флуоресцентного анализа при помощи энергодисперсионного рентгено- 45 флуоресцентного спектрометра PANalytical<sup>®</sup> Epsilon3.

Пример осуществления способа

Используют нитратные водные растворы лантаноидов. Готовят экстрагент, содержащий объемную долю олеиновой кислоты 15% и керосин. К водному раствору, содержащему нитраты эрбия (III), самария (III) и празеодима (III), имеющему кислотность

от 3 до 5 единиц pH, добавляют хлорид натрия до концентрации 0,007 моль/л. В термостатированный стеклянный сосуд с мешалкой помещают экстрагент и водный раствор в соотношении объемов 1:10 соответственно. На первой стадии экстракции проводят отделение эрбия (III), с коэффициентами разделения  $\beta_{Er/Sm}=1,7$ ,  $\beta_{Er/Pr}=1,5$ .

5 Далее рафинат, содержащий катионы самария (III) и празеодима (III), направляют на вторую стадию экстракции. На второй стадии происходит извлечение катионов самария (III) с коэффициентом разделения  $\beta_{Sm/Pr}=1,7$ . Далее рафинат, содержащий катионы празеодима (III), направляют на третью стадию экстракции, на которой при pH водной

10 фазы 5,0 происходит извлечение в органическую фазу катионов празеодима (III).  
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.

15 Предлагаемый способ дает достаточно высокие коэффициенты извлечения и разделения при малом расходе экстрагента, что позволяет улучшить технологические показатели процесса.

#### Формула изобретения

20 Способ разделения эрбия, самария и празеодима из нитратно-хлоридных водных растворов, включающий экстракцию с использованием олеиновой кислоты в инертном разбавителе в качестве органического экстрагента, контакт органического экстрагента и раствора, перемешивание смеси, отстаивание и разделение на органическую фазу и водную фазу - рафинат, при этом экстракцию ведут в три стадии, на первой проводят

25 отделение эрбия в органическую фазу, на второй - отделение самария в органическую фазу из рафината первой стадии и на третьей - отделение празеодима в органическую фазу из рафината второй стадии, причем объемная доля олеиновой кислоты в разбавителе составляет от 13 до 15%, в качестве инертного разбавителя используют керосин, а экстракцию ведут при pH от 3 до 5, соотношении объемов органического

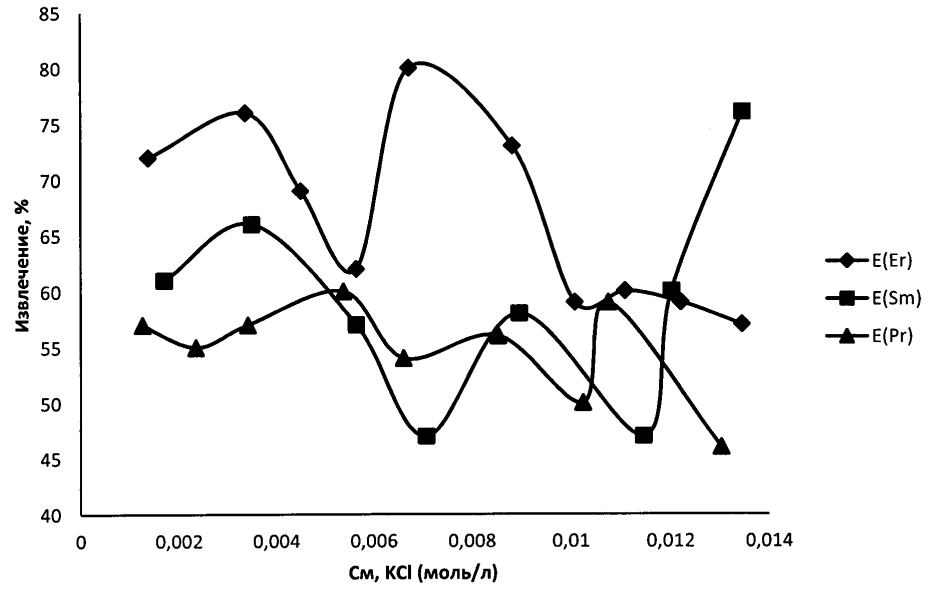
30 экстрагента и водного раствора 1:10 и содержании хлорида калия или натрия в растворе от 0,001 до 0,014 моль/л.

35

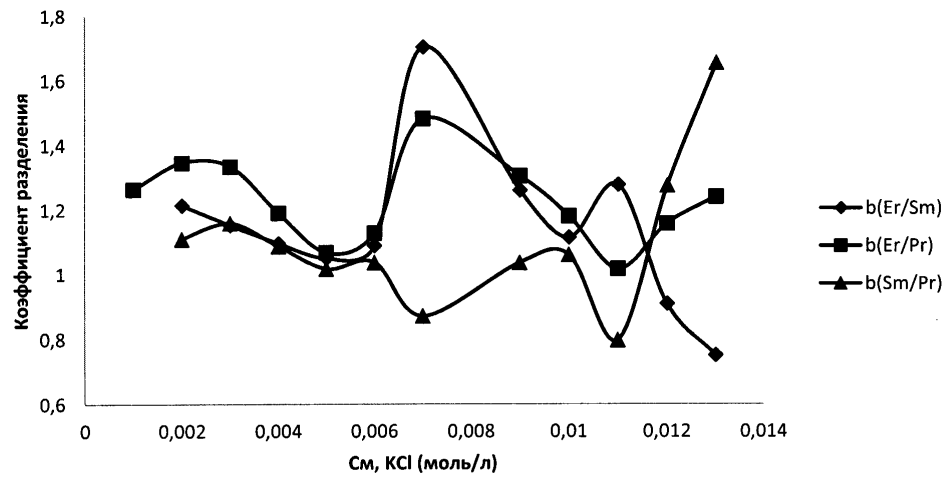
40

45

**Способ разделения эрбия, самария и празеодима олеиновой кислотой из нитратно-хлоридных сред**

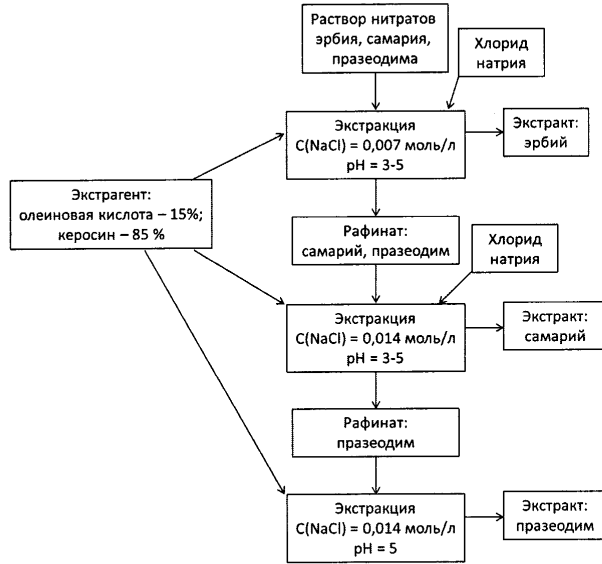


Фиг. 1



Фиг. 2

**Способ разделения эрбия, самария и празеодима олеиновой кислотой из нитратно-хлоридных сред**



**Фиг. 3**