

# РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



## ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2602112

### СПОСОБ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ЛАНТАНА(III) ИЗ РАСТВОРОВ СОЛЕЙ

Патентообладатель(ли): *федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Санкт-Петербургский горный университет" (RU)*

Автор(ы): *см. на обороте*

Заявка № 2015132340

Приоритет изобретения **03 августа 2015 г.**

Зарегистрировано в Государственном реестре изобретений Российской Федерации **19 октября 2016 г.**

Срок действия патента истекает **03 августа 2035 г.**

Руководитель Федеральной службы  
по интеллектуальной собственности

Г.П. Ивлиев





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

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
 ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2015132340/05, 03.08.2015

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
 03.08.2015

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 03.08.2015

(45) Опубликовано: 10.11.2016 Бюл. № 31

(56) Список документов, цитированных в отчете о  
 поиске: RU 2482201 С1, 20.05.2013. RU 2484162  
 С2, 10.06.2013. RU 2106030 С1, 27.02.1998. US  
 4104358 А, 01.08.1978.

Адрес для переписки:

199106, Санкт-Петербург, В.О., 21 линия, 2,  
 ФГБОУ ВО "Санкт-Петербургский горный  
 университет", отдел ИС и ТТ

(72) Автор(ы):

Лобачева Ольга Леонидовна (RU),  
 Литвинова Татьяна Евгеньевна (RU),  
 Черемисина Ольга Владимировна (RU)

(73) Патентообладатель(и):

федеральное государственное бюджетное  
 образовательное учреждение высшего  
 образования "Санкт-Петербургский горный  
 университет" (RU)

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

(57) Реферат:

Изобретение относится к способу извлечения лантана (III) из растворов солей. Способ включает флотоэкстракцию с использованием органической фазы, в качестве которой используют изооктиловый спирт, и собирателя, в качестве которого используют ПАВ анионного типа - додецилсульфат натрия в концентрации,

соответствующей стехиометрии:  $La^{+3} + 3NaDS = La(DS)_3 + 3Na^+$ , где  $La^{+3}$  - катион лантана (III),  $DS^-$  - додецилсульфат-ион. При этом флотоэкстракцию осуществляют при pH=6,8-8,5 и соотношении органической и водной фаз 1/20. Изобретение обеспечивает увеличение степени извлечения лантана (III). 1 ил.

RU 2 602 112 С1

RU 2 602 112 С1



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.

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

(21)(22) Application: 2015132340/05, 03.08.2015

(24) Effective date for property rights:  
03.08.2015

Priority:

(22) Date of filing: 03.08.2015

(45) Date of publication: 10.11.2016 Bull. № 31

Mail address:

199106, Sankt-Peterburg, V.O., 21 linija, 2, FGBOU  
VO "Sankt-Peterburgskij gornyj universitet", otdel  
IS i TT

(72) Inventor(s):

Lobacheva Olga Leonidovna (RU),  
Litvinova Tatjana Evgenevna (RU),  
CHeremisina Olga Vladimirovna (RU)

(73) Proprietor(s):

federalnoe gosudarstvennoe bjudzhetnoe  
obrazovatelnoe uchrezhdenie vysshego  
obrazovaniya "Sankt-Peterburgskij gornyj  
universitet" (RU)

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

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to extraction of lanthanum (III) from salt solutions. Method involves floatation extraction using an organic phase in form of isooctyl alcohol, and a collector in form of an anionic surfactant - sodium dodecyl sulphate in concentration, corresponding to stoichiometry:  $La^{+3}+3NaDS=La$

$(DS)_3+3Na^+$ , where  $La^{+3}$  is a lanthanum (III) cation,  $DS^-$  is a dodecyl sulphate ion. Floatation extraction is carried out at pH 6.8-8.5 and ratio of organic and aqueous phases 1/20.

EFFECT: invention provides high degree of extraction of lanthanum (III).

1 cl, 1 dwg

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 редкоземельных элементов (РЗЭ) из азотнокислых растворов (патент РФ №2106030, опубликован 27.02.1998). Извлечение и разделение ТПЭ (твердых полимерных электролитов) 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 способа 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). Способ извлечения редкоземельных элементов из растворов, содержащих железо(III) и алюминий, включает сорбцию РЗЭ 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.

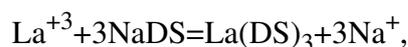
Недостатком способа является длительное время контакта фаз. Способ не описывает процесс элюирования амфолита.

Известен способ извлечения РЗЭ из водных растворов (патент РФ №2482201, опубликован 20.05.2013, принятый за прототип), включает экстракцию комплекса металла (катионов самария (III) и ПАВ) - сублата на поверхности пузырьков органической фазой, находящейся над водной фазой. В качестве экстрагента используют изо-октиловый спирт. Экстракцию ведут при соотношении объемов органической и водной фаз О:В=1:40 и 1:20. Извлекают катионы самария (III) при pH 7,5-8,5.

Недостатком способа является слишком малая область pH, при котором идет извлечение катиона металла из водных растворов.

Техническим результатом изобретения является увеличение степени извлечения катионов лантана (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  $\text{La}^{+3}$  - катион лантана (III),  
NaDS - додецилсульфат натрия,

при этом флотоэкстракцию осуществляют при pH от 6,8 до 8,5 и соотношении органической и водной фаз - 1/20.

Способ извлечения лантана (III) из водных фаз поясняется следующим чертежом.

Фиг. 1 - график экспериментальной зависимости коэффициентов распределения ионов лантана (III) от pH водных растворов солей при флотоэкстракции с применением додецилсульфата натрия.

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

Параметром извлечения катионов лантана (III) является коэффициент распределения  $K_{распр}$ . Величину  $K_{распр}$  извлекаемого иона между водной и органической фазами  
15 рассчитывали по отношению концентрации  $[La^{+3}]$  в органической фазе к концентрации  $[La^{+3}]$  в водном растворе соответственно формуле:  $K_{распр} = [La^{+3}]_{org} / [La^{+3}]_{aq}$ .

Экспериментально установлено, что величина коэффициента распределения катионов лантана (III) между водной и органической фазами зависит от pH раствора водной фазы. Осуществление процесса флотоэкстракции при pH=6,8-8,5 также обеспечивает  
20 увеличение степени извлечения катионов лантана (III) не менее 98%.

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

Способ осуществляют следующим образом. К водному раствору соли лантана (III) добавляют поверхностно-активное (ПАВ) анионогенное вещество, перемешивают, доводят pH до 6,8-8,5. В качестве ПАВ анионного типа используют додецилсульфат  
25 натрия, концентрация которого соответствует стехиометрии указанной реакции. Флотоэкстракцию проводят в течение 120 мин. После проведения процесса флотоэкстракции раствор анализируют на содержание катионов лантана (III).

Способ поясняется примером. Проводят флотоэкстракцию в колонке, выполненной в виде цилиндра, дном которого служил фильтр Шотта. К 200 мл раствора нитрата  
30 лантана (III) концентрацией 0,001 моль/л добавляли ПАВ анионного типа - додецилсульфат натрия. Водный раствор доводили до соответствующего pH. Процесс флотоэкстракции проводили в течение 120 мин. Раствор, оставшийся в колонке, через определенный интервал времени анализировали на содержание La (III).

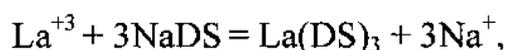
На фиг. 1 представлена экспериментальная зависимость коэффициентов  
35 распределения ионов лантана (III) от pH водных растворов солей при флотоэкстракции с применением додецилсульфата натрия. Эксперимент показал, что при значении pH=7,5 извлечение катионов лантана (III) из раствора достигает не менее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

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

40

#### Формула изобретения

Способ извлечения лантана (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 используют  
45 ПАВ анионного типа додецилсульфат натрия в концентрации, соответствующей стехиометрии реакции:



где  $\text{La}^{+3}$  - катион лантана (III),  
NaDS - додецилсульфат натрия,  
при этом флотоэкстракцию осуществляют при рН от 6,8 до 8,5 и соотношении  
органической и водной фаз - 1/20.

5

10

15

20

25

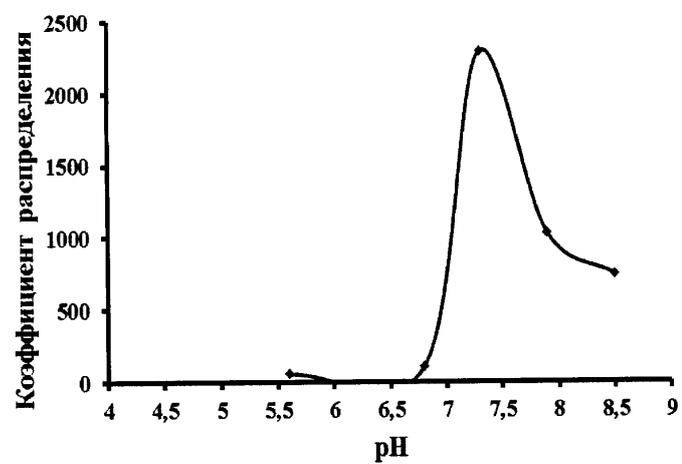
30

35

40

45

## СПОСОБ ИЗВЛЕЧЕНИЯ КАТИОНОВ ЛАНТАНА (III) ИЗ РАСТВОРОВ СОЛЕЙ



Фиг. 1