

# РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



## ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2616748

### СПОСОБ ИЗВЛЕЧЕНИЯ СОЛЕЙ ГОЛЬМИЯ (III) ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

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

Авторы: *Лобачева Ольга Леонидовна (RU),  
Джевага Наталья Владимировна (RU)*

Заявка № 2015148445

Приоритет изобретения 10 ноября 2015 г.

Дата государственной регистрации в

Государственном реестре изобретений

Российской Федерации 18 апреля 2017 г.

Срок действия исключительного права

на изобретение истекает 10 ноября 2035 г.

Руководитель Федеральной службы  
по интеллектуальной собственности

Г.П. Ивлиев





(51) МПК  
*C22B 59/00* (2006.01)  
*C22B 3/26* (2006.01)  
*C01F 17/00* (2006.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
 ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2015148445, 10.11.2015

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
 10.11.2015

Дата регистрации:  
 18.04.2017

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 10.11.2015

(45) Опубликовано: 18.04.2017 Бюл. № 11

Адрес для переписки:

199106, Санкт-Петербург, В.О., 21 линия, 2,  
 федеральное государственное бюджетное  
 образовательное учреждение высшего  
 образования "Санкт-Петербургский горный  
 университет", отдел ИС и ТТ

(72) Автор(ы):

Лобачева Ольга Леонидовна (RU),  
 Джевага Наталья Владимировна (RU)

(73) Патентообладатель(и):

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

(56) Список документов, цитированных в отчете  
 о поиске: RU 2463379 C1, 10.10.2012. SU  
 1691307 A1, 15.11.1991. FR1257334 A,  
 31.03.1985. JP 60000849 A, 05.01.1985. RU  
 2034070 C1, 30.04.1995. US 4104358 A,  
 01.08.1978.

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

(57) Реферат:

Изобретение относится к способу извлечения солей гольмия (III) из бедного или техногенного сырья с помощью метода жидкостной экстракции. Способ извлечения солей гольмия (III) включает жидкостную экстракцию с использованием в качестве экстрагента изооктилового спирта. Сольват в виде додецилсульфата гольмия (III) транспортируют через водную в органическую фазу. Используют ПАВ анионного типа додецилсульфат натрия в концентрации, соответствующей стехиометрии реакции:

$\text{Ho}^{+3} + 3\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{OSO}_3\text{Na} = \text{Ho}[\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{OSO}_3]_3 + 3\text{Na}^+$ ,  
 где  $\text{Ho}^{+3}$  - катион гольмия,  $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{OSO}_3\text{Na}$  - додецилсульфат натрия,  $\text{Ho}[\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{OSO}_3]_3$  - сольват додецилсульфата гольмия (III). Жидкостную экстракцию осуществляют при pH 3,0-6,0, что позволяет достигнуть 99% извлечения солей гольмия (III) из водных растворов. Техническим результатом является увеличение степени извлечения солей гольмия (III). 1 ил., 1 пр.

RU 2 616 748 C1

RU 2 616 748 C1



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.  
*C22B 59/00* (2006.01)  
*C22B 3/26* (2006.01)  
*C01F 17/00* (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**(21)(22) Application: **2015148445, 10.11.2015**(24) Effective date for property rights:  
**10.11.2015**Registration date:  
**18.04.2017**

Priority:

(22) Date of filing: **10.11.2015**(45) Date of publication: **18.04.2017** Bull. № 11

Mail address:

**199106, Sankt-Peterburg, V.O., 21 liniya, 2,  
federalnoe gosudarstvennoe byudzhethnoe  
obrazovatelnoe uchrezhdenie vysshego  
obrazovaniya "Sankt-Peterburgskij gornyj  
universitet", otdel IS i TT**

(72) Inventor(s):

**Lobacheva Olga Leonidovna (RU),  
Dzhevaga Natalya Vladimirovna (RU)**

(73) Proprietor(s):

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

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

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: holmium (III) salts extraction method involves liquid extraction using isoocetyl alcohol as an extractant. Solvate as holmium (III) dodecyl sulfate is conveyed through the aqueous to the organic phase. Anionic surfactant such as sodium dodecyl sulfate is applied in a concentration corresponding to the reaction stoichiometry:  $\text{Ho}^{+3} + 3\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{OSO}_3\text{Na} =$

$\text{Ho}[\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{OSO}_3]_3 + 3\text{Na}^+$ , where  $\text{Ho}^{+3}$  - holmium cation,  $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{OSO}_3\text{Na}$  - is sodium dodecyl sulfate,  $\text{Ho}[\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{OSO}_3]_3$  holmium (III) dodecyl sulfate solvate. Liquid extraction is carried out at pH 3.0-6.0, which allows to achieve 99% recovery of holmium (III) salts from aqueous solutions.

EFFECT: increased degree of holmium III salt extraction.

1 dwg, 1 ex

Изобретение относится к области извлечения веществ органическими экстрагентами из водных растворов, в частности к способам получения редкоземельных металлов (РЗМ) из бедного или техногенного сырья с помощью жидкостной экстракции.

Известен способ извлечения ионов церия (III) методом жидкостной экстракции, где в качестве экстрагента использовали олеиновую кислоту (Д.Э. Чиркст, Т.Е. Литвинова, В.С. Старшинова, Г.С. Рошин. Экстракция церия (III) олеиновой кислотой из нитратных сред // Журнал прикладной химии. 2007. Т. 80. Вып. 2. С. 187-190). Концентрация экстрагента равнялась 0,5 М. Коэффициент распределения церия (III) при экстракции олеиновой кислотой в интервале рН 3-5 возрастает от 1 до 100, при рН 5,5 извлечение максимально и коэффициент распределения равен 235.

Недостатками способа являются низкое значение извлечения катионов церия (III) при рН<5 и зависимость от концентрации экстрагента.

Известен способ извлечения катионов тория (IV) (В.Г. Майоров, А.И. Николаев. К экстракции тория (IV) трибутилфосфатом из растворов хлоридов натрия, кальция и алюминия // Журнал прикладной химии. 2006. Т. 79. Вып. 7. С. 1207-1209) жидкостной экстракцией из раствора соляной кислоты концентрацией 1 М с применением в качестве экстрагента трибутилфосфата ТБФ при добавлении хлорида кальция (3,5 М), хлорида алюминия (2 М) или хлорида натрия (4 М). Степень извлечения ионов тория в присутствии хлорид-ионов в ряду  $\text{NaCl} < \text{CaCl}_2 < \text{AlCl}_3$  составила 0,5%; 40%; 60%.

Недостатками способа являются низкая степень извлечения катионов металла из раствора и необходимость присутствия в растворе хлорид-ионов.

Известен способ извлечения солей самария (III) (патент RU №2481141, опубл. 31.10.2011 г.) методом жидкостной экстракции из водных растворов органическим экстрагентом - изооктиловым спиртом, где в качестве ПАВ использовали лаурилсульфат натрия. Способ позволяет извлекать целевой компонент экстрагентом без использования разбавителя. Извлечение целесообразно проводить в интервале рН 3-6.

Недостатком способа является низкая степень извлечения катионов самария (III).

Известен способ извлечения нитратов лантаноидов (III) жидкостной экстракцией из азотнокислых растворов нафтенатом триалкилбензиламмония (А.К. Пяртман, А.А. Копырин, Д.А. Жихарев Экстракция нитратов лантаноидов (III) и иттрия (III) нафтенатом триалкилбензиламмония в толуоле // ЖПХ. 2003. Т. 76. Вып. 1. С. 57-61). Соотношение фаз составило 2:1. Лантаноиды извлекаются в органическую фазу в виде  $(\text{R}_4\text{N})_2[\text{Ln}(\text{NO}_3)_3(\text{RCOO})_2]$ . Установлено, что в ряду лантан - лютеций извлечение снижается.

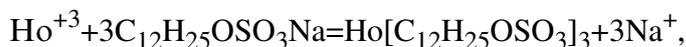
Недостатками способа являются необходимость поддержания кислотности раствора не более 4,0 и высокое соотношение объемов органической и водной фаз.

Известен способ извлечения катионов иттрия (III) (О.Л. Лобачева, Д.Э. Чиркст, Н.В. Джевага, Флотоэкстракция ионов иттрия из разбавленных водных растворов с применением додецилсульфата натрия // Журнал прикладной химии. 2012. Т. 85. Вып. 8. С. 1208-1213), принятый за прототип, с помощью метода флотоэкстракции из нитратных растворов с применением в качестве ПАВ додецилсульфата натрия, где в качестве органической фазы используют изооктиловый спирт. Соотношение водной и органической фаз составляет 40:1. В процессе флотоэкстракции сольват в виде додецилсульфата иттрия (III) транспортируют через водную в органическую фазу. Степень извлечения ионов иттрия возрастает от 25% при рН 5,3-5,5 до 98% при рН 7,2-7,4.

Недостатками способа являются низкая степень извлечения катионов металла из кислых растворов и невозможность их извлечения при рН<5,0.

Техническим результатом изобретения является увеличение степени извлечения солей гольмия (III) в интервале рН от 3,0 до 6,0.

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



где  $\text{Ho}^{+3}$  - катион гольмия,

$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{OSO}_3\text{Na}$  - додецилсульфат натрия,

$\text{Ho}[\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{OSO}_3]_3$  - сольват,

при этом жидкостную экстракцию осуществляют при рН 3,0-6,0 и сольват в виде додецилсульфата гольмия (III) транспортируют через водную в органическую фазу.

Способ поясняется следующим чертежом,

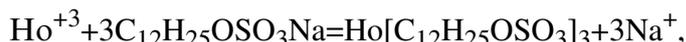
где на фиг. 1 - зависимость коэффициентов распределения катионов гольмия (III) от рН водной фазы растворов солей.

Использование в качестве экстрагента изооктилового спирта и ПАВ анионного типа додецилсульфата натрия обеспечивает значительное увеличение степени извлечения солей гольмия (III) при жидкостной экстракции в интервале рН от 3,0 до 6,0.

Додецилсульфат натрия сочетает в себе свойства собирателя и вспенивателя, нетоксичен, легко регенерируется. В растворе катионы гольмия (III) образуют с додецилсульфатом натрия прочные сольваты вследствие ориентации полярной группы к катиону и экранированием сольвата с внешней стороны неполярными радикалами. Перенос сольвата в органическую фазу обеспечен взаимодействием с ним изооктилового спирта, что подтверждают сдвиг частоты валентных колебаний  $\nu_{\text{O-H}}$ , а также отсутствие растворения додецилсульфата натрия в неполярных растворителях.

Использование в качестве органической фазы изооктилового спирта  $\text{C}_8\text{H}_{18}\text{O}$  обеспечивает возможность извлечения катионов гольмия (III) в составе сольватов с додецилсульфатом натрия.

Концентрация додецилсульфата натрия, соответствующая стехиометрии реакции:



где  $\text{Ho}^{+3}$  - катион гольмия,  $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{OSO}_3\text{Na}$  - додецилсульфат натрия,  $\text{Ho}[\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{OSO}_3]_3$  - сольват, позволяет увеличить степень извлечения солей гольмия (III) при жидкостной экстракции и уменьшить затраты додецилсульфата натрия. Параметром извлечения солей гольмия (III) является коэффициент распределения  $K_p$ . Величину  $K_p$  извлекаемого иона между водной и органической фазами рассчитывали по отношению концентрации катиона гольмия (III) -  $[\text{Ho}^{+3}]$  в органической фазе к концентрации  $[\text{Ho}^{+3}]$  в водной фазе соответственно формуле  $K = [\text{Ho}^{+3}]_{\text{org}} / [\text{Ho}^{+3}]_{\text{aq}}$ .

Величина коэффициента распределения катионов гольмия (III) между водной и органической фазами достигает величины 350-480. Осуществление жидкостной экстракции при рН от 3,0 до 6,0 обеспечивает увеличение степени извлечения гольмия до 99% и уменьшение затрат додецилсульфата натрия (установлено экспериментально).

Способ осуществляют следующим образом. Использовали 200 мл водного раствора нитрата гольмия (III) с концентрацией катионов гольмия (III) 0,001 моль/л. В качестве ПАВ анионного типа использовали додецилсульфат натрия в виде порошка массой 0,1728 г, концентрация которого в растворе нитрата гольмия (III) соответствовала

стехиометрии реакции, а в качестве экстрагента - изооктиловый спирт  $C_8H_{18}O$  - 5 мл.

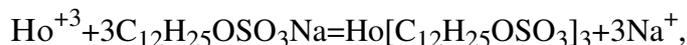
Способ поясняется примером. Процесс жидкостной экстракции осуществляли в лабораторной модели экстрактора с мешалкой марки ES-8300 D со скоростью около 700 об/мин. Порошок додецилсульфата натрия добавляют в раствор нитрата гольмия (III), перемешивают, затем добавляют изооктиловый спирт и осуществляют процесс жидкостной экстракции в течение 30 мин при значении рН от 3,0 до 6,0. В процессе жидкостной экстракции происходит образование сольвата и его растворение в изооктиловом спирте. Экстракт переливают в делительные воронки объемом 0,25 л и оставляют при комнатной температуре для расслаивания фаз в течение 3-5 суток. Затем, после разделения фаз, водную фазу анализировали фотометрическим методом на содержание катионов гольмия (III). Методом инфракрасной спектроскопии определяли форму экстрагируемых солей в органической фазе - изооктиловом спирте.

На Фиг. 1 представлена зависимость коэффициентов распределения катионов гольмия (III) от рН водной фазы растворов солей при жидкостной экстракции с применением додецилсульфата натрия. Эксперимент показал, что при значении рН 4,0 извлечение катионов гольмия (III) достигает не менее 99%.

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

(57) Формула изобретения

Способ извлечения солей гольмия (III) из водных растворов, включающий использование ПАВ анионного типа и жидкостную экстракцию с использованием в качестве экстрагента изооктилового спирта, при этом в качестве ПАВ анионного типа используют додецилсульфат натрия, который добавляют в водный раствор нитрата гольмия в концентрации, соответствующей стехиометрии реакции:



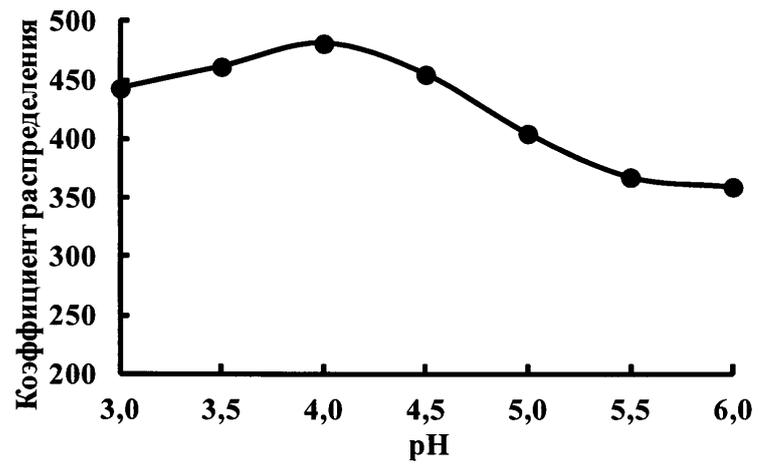
где  $Ho^{+3}$  - катион гольмия,

$C_{12}H_{25}OSO_3Na$  - додецилсульфат натрия,

$Ho[C_{12}H_{25}OSO_3]_3$  - сольват додецилсульфата гольмия (III),

а затем осуществляют жидкостную экстракцию при рН 3,0-6,0 с транспортировкой сольвата додецилсульфата гольмия (III) через водную фазу в органическую фазу.

СПОСОБ ИЗВЛЕЧЕНИЯ СОЛЕЙ ГОЛЬМИЯ (III) ИЗ ВОДНЫХ  
РАСТВОРОВ



Фиг.1