

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2624269

СПОСОБ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ЭРБИЯ (III) ЭКСТРАКЦИЕЙ

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

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

Заявка № 2016136069

Приоритет изобретения 06 сентября 2016 г.

Дата государственной регистрации в
Государственном реестре изобретений
Российской Федерации 03 июля 2017 г.

Срок действия исключительного права
на изобретение истекает 06 сентября 2036 г.

*Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности*

 Г.П. Ивлиев





ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2016136069, 06.09.2016

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
06.09.2016Дата регистрации:
03.07.2017

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 06.09.2016

(45) Опубликовано: 03.07.2017 Бюл. № 19

Адрес для переписки:

199106, Санкт-Петербург, В.О., 21 линия, 2,
ФГБОУ ВО "Санкт-Петербургский горный
университет", отдел интеллектуальной
собственности и трансфера технологий (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 2441087 C1, 27.01.2012. RU
2112067 C1, 27.05.1998. RU 2319666 C2,
10.08.2007. RU 93051055 A, 27.09.1996. WO 01/
04366 A1, 18.01.2001. EP 1071828 A1,
31.01.2001. US 5639433 A, 17.06.1997. US
5015447 A, 14.05.1991. WO 0104366 A1,
18.01.2001.

(54) СПОСОБ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ЭРБИЯ (III) ЭКСТРАКЦИЕЙ

(57) Реферат:

Изобретение относится к области извлечения веществ органическими экстрагентами из водных растворов, в частности к получению редкоземельных металлов (РЗМ) из бедного или техногенного сырья с помощью экстракции. Способ извлечения солей эрбия (III) включает экстракцию с использованием в качестве экстрагента изооктилового спирта. Эрбий транспортируется через водную в органическую фазу в виде сольвата додецилсульфата эрбия (III).

Используют поверхностно-активное вещество анионного типа додецилсульфат натрия в концентрации, соответствующей стехиометрии реакции получения $\text{Er}[\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{OSO}_3]_3$. Экстракцию осуществляют при $\text{pH}=3,0-6,0$, что позволяет достигнуть 99% извлечения солей эрбия (III) из водных растворов. Техническим результатом является увеличение степени извлечения эрбия. 1 ил., 1 пр.



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: **2016136069, 06.09.2016**

(24) Effective date for property rights:
06.09.2016

Registration date:
03.07.2017

Priority:

(22) Date of filing: **06.09.2016**

(45) Date of publication: **03.07.2017** Bull. № 19

Mail address:

199106, Sankt-Peterburg, V.O., 21 liniya, 2, FGBOU
VO "Sankt-Peterburgskij gornyj universitet", otdel
intellektualnoj sobstvennosti i transfera tekhnologij
(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 OF EXTRACTING ERBIUM (III) BY EXTRACTION

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to the extraction of substances by organic extractants from aqueous solutions, in particular to the production of rare earth metals (REM) from poor or technogenic raw materials by extraction. The method for extracting erbium (III) salts involves extraction using isoctyl alcohol as an extractant. Erbium is transported through water in the organic phase in the form of erbium dodecyl sulfate

solvate (III). An anionic type surfactant of sodium dodecyl sulfate is used at a concentration corresponding to the stoichiometry of the $\text{Er}[\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{OSO}_3]_3$. Extraction is carried out at $\text{pH}=3.0-6.0$, which makes it possible to achieve 99% recovery of erbium (III) salts from aqueous solutions.

EFFECT: increasing the erbium extraction rate.
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 экстракции.

Известен способ извлечения тория (IV) экстракцией, в котором в качестве экстрагента использовали трибутилфосфат ТБФ (В.Г. Майоров, А.И. Николаев, В.К. Копков, Л.А. Сафонова, Г.В. Короткова. Выделение тория (IV) при утилизации растворов солянокислотного вскрытия перовскита. Журнал прикладной химии. 2004. Т. 77. Вып. 5. С. 715-719). Максимальное извлечение (84%) происходит при соотношении органической и водной фазы 3:1.

Недостатками способа являются не полное извлечение тория из раствора и зависимость эффективности процесса от соотношения органической и водной фаз.

Известен способ извлечения кобальта в виде цианидных комплексов флотоэкстракцией (Walkowiak W. Ion flotation and solvent sublation of cobalt cyanides // J. Chem. Biotechnol. 1980. V. 30. P. 611-619). Извлечение проводили из водных растворов с использованием цетилпиридиний хлорида. Изооктиловый спирт использовался в качестве органической фазы.

Недостатками способа являются длительность процесса, сложный состав извлекаемых комплексов и недостаточно полное извлечение кобальта.

Известен способ извлечения иттрия методом флотоэкстракции из азотнокислых растворов с применением в качестве поверхностно-активного вещества додецилсульфата натрия, а в качестве органической фазы изооктилового спирта (О.Л. Лобачева, Д.Э. Чиркст, Джевага Н.В. Флотоэкстракция ионов иттрия из разбавленных водных растворов с применением додецилсульфата натрия // Журнал прикладной химии. 2012. Т. 85. Вып. 8. С. 1208-1213). Соотношение органической и водной фаз составляет 1:40. Степень извлечения иттрия достигает 98% при $pH=7,2-7,4$.

Недостатками способа являются низкая степень извлечения иттрия из кислых растворов и невозможность их извлечения при $pH<5,0$.

Известен способ извлечения лантана из водных растворов флотоэкстракцией (Патент RU 2411188, опубл. 10.02.2011). В качестве поверхностно-активного вещества использовали бис-(алкилполиоксиэтилен) фосфат калия. Извлечение лантана вели при $pH=1,0$ и $pH=10,0$.

Недостатком способа являются возможность проведения процесса в сильнокислых или сильнощелочных растворах, образование большого количества пены, не полное извлечение лантана.

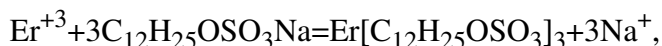
Известен способ извлечения церия (III) экстракцией олеиновой кислотой (Д.Э. Чиркст, Т.Е. Литвинова, В.С. Старшинова, Г.С. Роцин. Экстракция церия (III) олеиновой кислотой из нитратных сред // Журнал прикладной химии. 2007. Т. 80. Вып. 2. С. 187-190), принятый за прототип. Концентрация экстрагента равнялась 0,5 моль/л. Коэффициент распределения церия (III) при экстракции олеиновой кислотой в интервале pH 3-5 возрастает от 1 до 100, при $pH=5,5$ коэффициент распределения достигает величины 235.

Недостатками способа являются низкое извлечение церия (III) при $pH<5$ и зависимость от концентрации экстрагента.

Техническим результатом изобретения является увеличение степени извлечения солей эрбия (III) в интервале pH 3,0-6,0.

Технический результат достигается тем, что в способе извлечения эрбия (III) экстракцией, включающем использование в качестве экстрагента изооктилового спирта, сольват транспортируется через водную в органическую фазу в виде додецилсульфата

эрбия, и в качестве поверхностно-активного вещества анионного типа используют додецилсульфат натрия в концентрации, соответствующей стехиометрии реакции:



5 где Er^{+3} - катион эрбия (III),
 $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{OSO}_3\text{Na}$ - додецилсульфат натрия,
 $\text{Er}[\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{OSO}_3]_3$ - сольват.

При этом экстракцию осуществляют при pH от 3,0 до 6,0,

10 Способ поясняется следующей фигурой:
 фиг. 1 - зависимость коэффициентов распределения катионов эрбия (III) от pH водной фазы растворов солей.

Способ осуществляют следующим образом. Используют 200 мл водного раствора нитрата эрбия (III) с концентрацией катионов эрбия (III) 0,001 моль/л. Добавляют к
 15 раствору додецилсульфат натрия в виде порошка массой 0,1728 г, перемешивают, затем добавляют изооктиловый спирт и осуществляют процесс экстракции в течение 30 мин при значении pH от 3,0 до 6,0. Затем, после разделения фаз, водную фазу анализируют фотометрическим методом на содержание катионов эрбия (III). Методом инфракрасной спектроскопии определяют форму экстрагируемых солей в органической фазе - изооктиловом спирте.

20 Использование в качестве экстрагента изооктилового спирта и ПАВ анионного типа додецилсульфата натрия обеспечивает значительное увеличение степени извлечения солей эрбия (III) при экстракции в интервале pH от 3,0 до 6,0. В растворе катионы эрбия (III) образуют с додецилсульфатом натрия прочные сольваты, вследствие ориентации полярной группы к катиону и экранированием сольвата с внешней стороны
 25 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.

30 Параметром извлечения солей эрбия (III) является коэффициент распределения K_p . Величину K_p извлекаемого иона между водной и органической фазами рассчитывали по отношению концентрации катиона эрбия (III) - $[\text{Er}^{+3}]$ в органической фазе к концентрации $[\text{Er}^{+3}]$ в водной фазе соответственно формуле: $K = [\text{Er}^{+3}]_{\text{org}} / [\text{Er}^{+3}]_{\text{aq}}$.

35 Величина коэффициента распределения катионов эрбия (III) между водной и органической фазами достигает величины 120-160. Осуществление экстракции при pH= 3,0-6,0 обеспечивает увеличение степени извлечения эрбия до 99% и уменьшение затрат додецилсульфата натрия (установлено экспериментально).

40 Способ поясняется примером. Процесс экстракции осуществляют в лабораторной модели экстрактора со скоростью оборотов мешалки около 700 об/мин. К 200 мл раствора нитрата эрбия (III) концентрацией 0,001 моль/л добавляют ПАВ анионного типа додецилсульфат натрия в количестве, соответствующем стехиометрии реакции, и экстрагент - изооктиловый спирт $\text{C}_8\text{H}_{18}\text{O}$. Использование в качестве органической фазы изооктилового спирта $\text{C}_8\text{H}_{18}\text{O}$ обеспечивает возможность извлечения катионов
 45 эрбия (III) в составе сольватов с додецилсульфатом натрия.

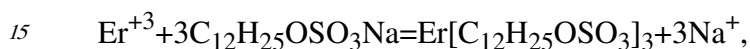
pH раствора доводят до 3,0-6,0. Раствор переливают в экстрактор, добавляют 5 мл органической фазы изооктилового спирта и экстрагируют в течение 30 мин. В процессе экстракции происходит образование сольвата и его растворение в изооктиловом спирте.

После экстракции экстракт переливают в делительные воронки объемом 0,25 л. и оставляют при комнатной температуре для расслаивания фаз в течение 3 суток. Полученные фазы анализируют на содержание катионов эрбия (III) (фиг. 1).

5 Таким образом, способ позволяет получить 99% извлечения катионов эрбия (III) из водного раствора его солей.

(57) Формула изобретения

Способ извлечения эрбия (III) из раствора экстракцией, отличающийся тем, что экстракцию осуществляют с использованием в качестве экстрагента изооктилового спирта при pH от 3,0 до 6,0 в присутствии додецилсульфата натрия в качестве
10 поверхностно-активного вещества анионного типа для транспортирования эрбия (III) в виде сольвата додецилсульфата эрбия через водную в органическую фазу, при этом додецилсульфат натрия используют в концентрации, соответствующей стехиометрии реакции:



где Er^{+3} - катион эрбия (III),

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

$\text{Er}[\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{OSO}_3]_3$ – сольват додецилсульфата эрбия.

20

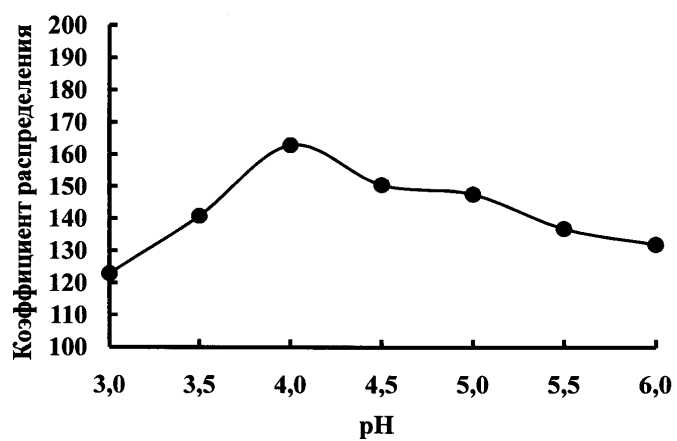
25

30

35

40

45

СПОСОБ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ЭРБИЯ (III) ЭКСТРАКЦИЕЙ**Фиг.1**