

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2686502

СПОСОБ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ЛЮТЕЦИЯ (III) ИЗ РАСТВОРОВ СОЛЕЙ

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

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

Заявка № 2018144760

Приоритет изобретения 17 декабря 2018 г.

Дата государственной регистрации в
Государственном реестре изобретений

Российской Федерации 29 апреля 2019 г.

Срок действия исключительного права
на изобретение истекает 17 декабря 2038 г.

*Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности*

 Г.П. Ивлиев





ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
 ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК

C22B 59/00 (2019.02); C22B 60/00 (2019.02); C22B 3/0095 (2019.02)

(21) (22) Заявка: 2018144760, 17.12.2018

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
 17.12.2018

Дата регистрации:
 29.04.2019

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 17.12.2018

(45) Опубликовано: 29.04.2019 Бюл. № 13

Адрес для переписки:

199106, Санкт-Петербург, В.О., 21 линия, 2,
 федеральное государственное бюджетное
 образовательное учреждение высшего
 образования "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 2574921 C1, 10.02.2016. SU
 1691307 A1, 15.11.1991. RU 2010006 C1,
 30.03.1994. CN 1069259675 A, 07.07.2017. CN
 1131200 A, 18.09.1996.

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

(57) Реферат:

Изобретение относится к обогащению, в частности к способам получения редкоземельных металлов (РЗМ) или их оксидов из бедного или техногенного сырья с помощью метода флотоэкстракции. Способ извлечения лютеция (III) из растворов солей включает флотоэкстракцию с использованием органической фазы и собирателя. В качестве органической фазы используют изооктиловый спирт, а в качестве

собирателя используют ПАВ анионного типа додецилсульфат натрия в концентрации, соответствующей стехиометрии реакции $\text{Lu}^{+3} + 3\text{DS}^- = \text{Lu}[\text{DS}]_3$, где Lu^{+3} - катион лютеция, DS^- - додецилсульфат-ион. Флотоэкстракцию осуществляют при pH не более 7,9 и соотношении органической и водной фаз 1:20. Способ позволяет увеличить степень извлечения лютеция. 1 ил., 2 табл.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**(19) **RU** (11) **2 686 502**⁽¹³⁾ **C1**

(51) Int. Cl.
C22B 59/00 (2006.01)
C22B 60/00 (2006.01)
C22B 3/26 (2006.01)

(52) CPC

C22B 59/00 (2019.02); *C22B 60/00* (2019.02); *C22B 3/0095* (2019.02)

(21) (22) Application: 2018144760, 17.12.2018

(24) Effective date for property rights:
17.12.2018Registration date:
29.04.2019

Priority:

(22) Date of filing: 17.12.2018

(45) Date of publication: 29.04.2019 Bull. № 13

Mail address:

199106, Sankt-Peterburg, V.O., 21 liniya, 2,
federalnoe gosudarstvennoe byudzhethnoe
obrazovatelnoe uchrezhdenie vysshego
obrazovaniya "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 LUTETIUM (III) FROM SOLUTIONS OF SALTS**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to enrichment, in particular, to methods for obtaining rare-earth metals (REM) or oxides thereof from poor or technogenic raw material using a flotation extraction method. Method of extracting lutetium (III) from salt solutions involves flotation extraction using an organic phase and a collector. Organic phase used is isooctyl alcohol, and as a collector, an anionic surfactant of sodium dodecyl

sulphate is used in a concentration corresponding to the stoichiometry of the reaction $\text{Lu}^{+3} + 3\text{DS}^- = \text{Lu}[\text{DS}]_3$,

where Lu^{+3} - lutetium cation, DS^- - dodecyl sulphate ion. Floatextraction is carried out at pH not more than 7.9 and ratio of organic and aqueous phases of 1:20.

EFFECT: method increases degree of lutetium extraction.

1 cl, 1 dwg, 2 tbl

RU 2 686 502 C 1

RU 2 686 502 C 1

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 извлечения цинка и меди пенной флотоэкстракцией, где в качестве собирателя использовали нафтенат натрия (Демидов В.Д., Воронин Н.Н., Черкасов А.Е. Комбинированная флотационно-экстракционная технология переработки растворов. Цветные металлы, №10, 1995, С. 64-67.).

Недостатком способа является недостаточно полное извлечение катионов металлов из растворов в сложном процессе, включающем две стадии: флотацию и экстракцию.

Известен способ извлечения цинка и меди методом флотоэкстракции (Y.S. Kim, J.H. Shina, Y.S. Choia, W. Lee, Y.I. Lee Determination of Zinc and Lead in water samples by solvent sublation using ion pairing of metal-naphthoatecomplexes and tetra-n-butylammonium ion. Bull. Korean Chem. Soc. 2001. V. 22. P. 821-826) с применением в качестве собирателя нафтенатных комплексов и ионов тетрабутиламмония.

Недостатком способа является недостаточно полное извлечение ионов металлов из раствора.

Известен также способ сорбционного извлечения РЗЭ из экстракционной фосфорной кислоты (Э.П. Локшин, В.И. Иваненко, О.А. Тареева и др. Извлечение лантаноидов из фосфорнокислых растворов с использованием сорбционных методов. // ЖГГХ, 2009, т. 82, №4, с. 544-551), с использованием сорбентов на основе гидратированного фосфата титанила.

К недостаткам способа следует отнести невысокое извлечение РЗЭ (не более 55%) и необходимость проведения предварительной нейтрализации исходного раствора, что усложняет процесс переработки.

Известен способ сорбционного извлечения РЗЭ из растворов (патент RU №2484162, опубл. 10.06.2013), включающий сорбцию катионитом.

Недостатками способа являются недостаточная сорбционная емкость катионита, низкая его селективность, а значит и сложная последующая операция доведения черного концентрата РЗЭ до товарной продукции, а также низкая степень извлечения РЗЭ (60%) и значительная продолжительность процесса.

Известен способ извлечения катионов металлов в виде комплексных хлор-ионов методом флотоэкстракции (Elhanan J., Karger B. Solvent sublation of iron (III) chloride. Anal. Chem. 1968. V. 41. №4. P. 671-674), принятый за прототип. Флотоэкстракционное извлечение проводили из водных растворов с применением в качестве органической фазы анизола. В качестве собирателя использовали три-октиламин-гидрохлорид.

Недостатками способа является низкое извлечение катионов металлов около 40%.

Техническим результатом является увеличение степени извлечения лютеция.

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 $\text{Lu}^{3+} + 3\text{DS}^- = \text{Lu}[\text{DS}]_3$,

где Lu^{3+} - катион лютеция,

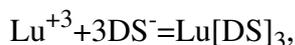
DS - додецилсульфат-ион,

при этом флотоэкстракцию осуществляют при pH не более 7,9 и соотношении органической и водной фаз 1:20.

Способ поясняется следующей фигурой:

фиг. 1 - график распределения коэффициента распределения Lu (III) в системе $\text{Lu}(\text{NO}_3)_3\text{-NaDS-H}_2\text{O}$.

Способ осуществляют следующим образом. К водному раствору соли лютеция (III) добавляют собиратель - поверхностно-активное вещество (ПАВ) анионного типа, перемешивают на магнитной мешалке в химическом стакане, доводят рН до значения не более 7,9. В качестве ПАВ анионного типа используют додецилсульфат натрия, концентрация которого соответствует стехиометрии указанной реакции:



где Lu^{+3} - катион лютеция,

DS^- - додецилсульфат-ион,

К водной фазе сверху флотоэкстракционной колонки добавляют органическую фазу непосредственно перед проведением процесса флотоэкстракции. В качестве органической фазы используют изооктиловый спирт, в соотношении органической и водной фазы 1:20. Флотоэкстракцию проводят в течение не более 15 мин. После флотоэкстракции раствор анализируют фотометрическим методом на приборе КФК - 3 КМ на содержание катионов лютеция (III).

Способ поясняется следующими примерами. Проводят флотоэкстракцию в колонке, выполненной в виде цилиндра, дном которого служил фильтр Шотта. К 200 мл раствора нитрата лютеция концентрацией 0,001 моль/л добавляли ПАВ анионного типа додецилсульфат натрия в количестве, соответствующем концентрации 0,003 моль/л. рН водного раствора довели до значения не более 7,9. Раствор переливали в колонку, добавляли 10 мл органической фазы изооктилового спирта и проводили процесс флотоэкстракции в течение 15 мин.

Для того, чтобы установить оптимальное соотношение органической и водной фаз, проводились эксперименты при следующих их соотношениях: 1:5, 1:10, 1:15, 1:20, 1:30.

В частности, соотношение 1:5 - обозначает, что водной фазы было 200 мл, а органической - 40 мл. При этом, процесс флотоэкстракции при соответствующем анализе водной фазы оказался неэффективным, т.е. извлечение катионов лютеция было незначительным. Этот результат касается и других соотношений, что приведено в таблице. Как было нами доказано, что наиболее эффективным соотношением органической и водной фаз является соотношение 1:20.

После флотоэкстракции раствор, оставшийся в колонке, анализировали на содержание катионов лютеция (III). Эксперимент показал, что при значении рН не более 7,9 извлечение катионов лютеция (III) из раствора достигает не менее 99%.

Таблица 1 – Экспериментальные данные по степени извлечения лютеция при различных соотношениях водной и органической фаз.

Соотношение фаз	1:5	1:10	1:15	1:20	1:30
Степень извлечения, %	30	35	45	99	60

На фиг. 1 представлена зависимость коэффициентов распределения ионов лютеция (III) от рН водных растворов солей.

Таблица 2 - Экспериментальные данные по концентрациям, коэффициентам распределения и степени извлечения лютеция (III) в исследуемой области рН.

рН	$C_{org}, \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$	$C_{aq}, \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot 10^4$	K_p	$\alpha \%$
4,5	0,0072	$6,39 \cdot 10^{-4}$	11,3	36,1
5,9	0,0074	$6,30 \cdot 10^{-4}$	11,7	37,0
6,5	0,0184	$0,82 \cdot 10^{-4}$	224,4	91,8
7,2	0,0187	$0,68 \cdot 10^{-4}$	279,6	93,3
7,9	0,0188	$0,58 \cdot 10^{-4}$	322,7	99,2
8,8	0,0187	$0,68 \cdot 10^{-4}$	279,6	93,2
9,8	0,0180	$1,04 \cdot 10^{-4}$	173,0	89,6
11,0	0,0173	$1,34 \cdot 10^{-4}$	129,4	86,6

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

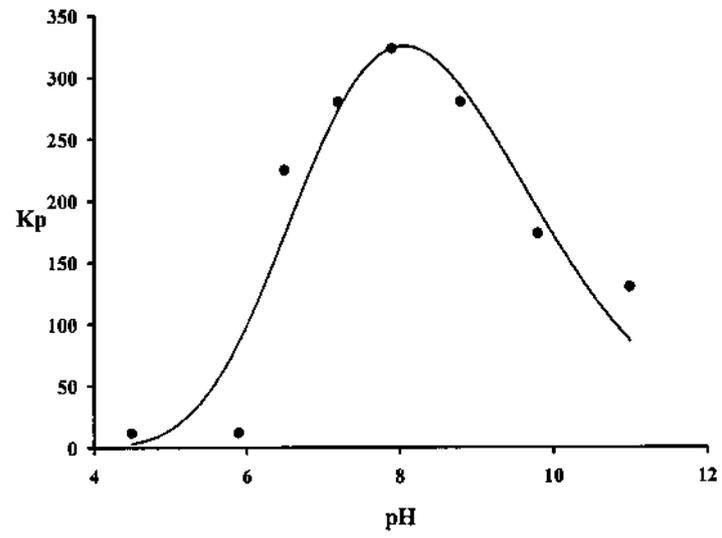
(57) Формула изобретения

Способ извлечения лютеция (III) из растворов солей, включающий флотоэкстракцию с использованием органической фазы и собирателя, отличающийся тем, что в качестве органической фазы используют изооктиловый спирт, а в качестве собирателя используют ПАВ анионного типа додецилсульфат натрия в концентрации, соответствующей стехиометрии реакции $\text{Lu}^{+3} + 3\text{DS}^- = \text{Lu}[\text{DS}]_3$,

где Lu^{+3} - катион лютеция,

DS^- - додецилсульфат-ион,

при этом флотоэкстракцию осуществляют при рН не более 7,9 и соотношении органической и водной фаз 1:20.

СПОСОБ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ЛЮТЕЦИЯ (III) ИЗ РАСТВОРОВ СОЛЕЙ**Фиг. 1**