

# РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



## ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2690129

### СПОСОБ ИЗВЛЕЧЕНИЯ КАТИОНОВ Gd (3+) ДОДЕЦИЛСУЛЬФАТОМ НАТРИЯ

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

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

Заявка № 2018136293

Приоритет изобретения 15 октября 2018 г.

Дата государственной регистрации в

Государственном реестре изобретений

Российской Федерации 30 мая 2019 г.

Срок действия исключительного права

на изобретение истекает 15 октября 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)

(21)(22) Заявка: 2018136293, 15.10.2018

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
 15.10.2018

Дата регистрации:  
 30.05.2019

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 15.10.2018

(45) Опубликовано: 30.05.2019 Бюл. № 16

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):

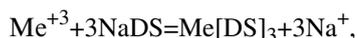
Федеральное государственное бюджетное  
 образовательное учреждение высшего  
 образования "Санкт-Петербургский горный  
 университет" (RU)

(56) Список документов, цитированных в отчете  
 о поиске: RU 2482201 C1, 20.05.2013. RU  
 2373299 C1, 20.11.2009. JP 60000849 A,  
 05.01.1985. US 4104358 A, 01.08.1978.  
 FR1257334 A, 31.03.1985. RU 2034070 C1,  
 30.04.1995.

(54) СПОСОБ ИЗВЛЕЧЕНИЯ КАТИОНОВ Gd (3+) ДОДЕЦИЛСУЛЬФАТОМ НАТРИЯ

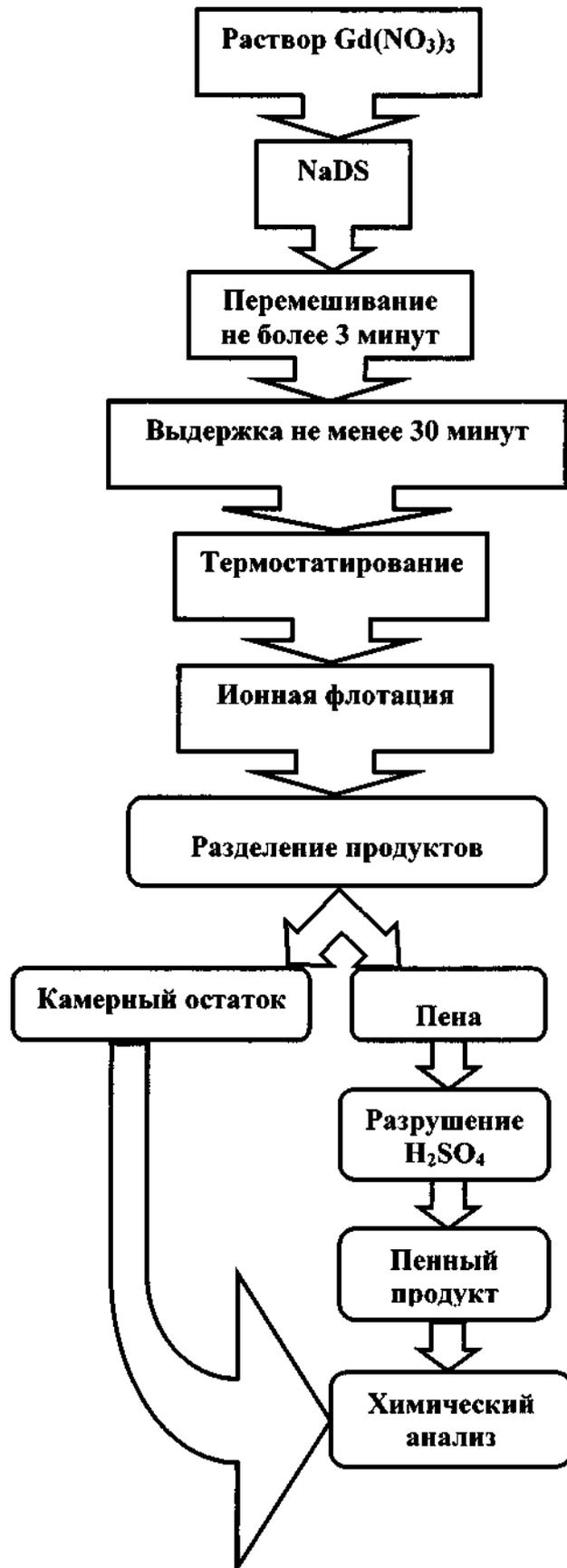
(57) Реферат:

Изобретение относится к способам получения редкоземельных металлов (РЗМ) или их оксидов из бедного или техногенного сырья с помощью метода ионной флотации. Процесс ионной флотации осуществляли в лабораторной флотационной машине механического типа 137 В-ФЛ. Для выделения катионов Gd (3+) в качестве модельного использовали водный раствор нитрата Gd (3+) с концентрацией 10<sup>-3</sup> моль/л. В качестве ПАВ использовали додецилсульфат натрия, концентрация которого соответствовала стехиометрии реакции



где Me<sup>+3</sup> - катион Gd (3+), DS<sup>-</sup> - додецилсульфат ион.

В результате проведения процесса ионной флотации пенный продукт, полученный разрушением пены 1 М серной кислотой, и камерный остаток анализировали на содержание катионов Gd (3+). Техническим результатом является увеличение степени извлечения Gd (3+) до 99,5% и достижение рН максимального извлечения. 2 ил., 3 табл.



Фиг. 1



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.  
*C22B 59/00* (2006.01)  
*C22B 3/26* (2006.01)  
*B03D 1/02* (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC  
*C22B 59/00* (2019.02)

(21)(22) Application: **2018136293, 15.10.2018**

(24) Effective date for property rights:  
**15.10.2018**

Registration date:  
**30.05.2019**

Priority:

(22) Date of filing: **15.10.2018**

(45) Date of publication: **30.05.2019** Bull. № 16

Mail address:

**199106, Sankt-Peterburg, V.O., 21 liniya, 2, FGBOU  
VO "Sankt-Peterburgskij gornyj universitet", otdel  
intellektualnoj sobstvennosti i transfera  
tehnologij (otdel IS i TT)**

(72) Inventor(s):

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

(73) Proprietor(s):

**Federalnoe gosudarstvennoe byudzhetnoe  
obrazovatelnoe uchrezhdenie vysshego  
obrazovaniya "Sankt-Peterburgskij gornyj  
universitet" (RU)**

(54) **METHOD OF EXTRACTING Gd (3+) CATIONS BY SODIUM DODECYLSULFATE**

(57) Abstract:

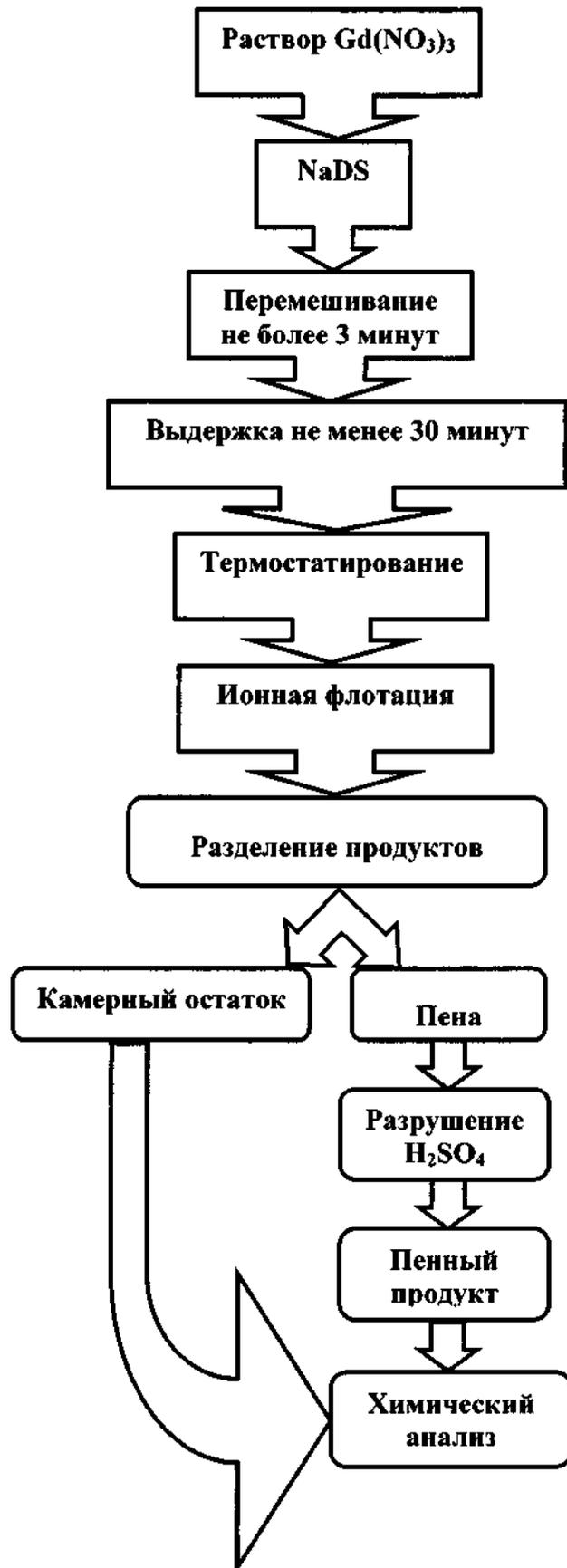
FIELD: metallurgy.

SUBSTANCE: invention relates to methods of producing rare-earth metals (REM) or oxides thereof from a poor or technogenic raw material using an ion flotation technique. Ion flotation process is carried out in a laboratory flotation machine of mechanical type 137 V-FL. For extraction of Gd (3+) cations, an aqueous solution of Gd (3+) nitrate with concentration of  $10^{-3}$  mol/l. Surfactant used is sodium dodecylsulfate, the concentration of which corresponds to the

stoichiometry of the reaction  $Me^{+3}+3NaDS=Me [DS]_3+3Na^+$ , where  $Me^{+3}$  – cation Gd (3+),  $DS^-$  –ion dodecylsulfate. As a result of the process of ion flotation, the foam product obtained by breaking foam with 1 M sulfuric acid and the chamber residue are analyzed for content of Gd (3+) cations.

EFFECT: high degree of extraction of Gd (3+) to 99½ % and achieving maximum extraction pH.

1 cl, 2 dwg, 3 tbl



Фиг. 1

Изобретение относится к обогащению, в частности к способам получения редкоземельных металлов (РЗМ) или их оксидов из бедного или техногенного сырья с помощью метода ионной флотации.

Известен способ концентрирования и извлечения веществ из растворов (патент RU №2010006, опубл. 30.03.1994). Извлечение проводили из водных растворов с использованием в качестве поверхностно-активного вещества хлорида цетилпиридиния, а в качестве флотореагента использовали азот, аммиак или хлор.

Недостатками способа являются необходимость проведения униполярной обработки воды для получения протонов и гидроксид-ионов, использования отдельно поверхностно-активного вещества и флотореагента, строгие требования к радиусу частиц флотореагента.

Способ, предложенный в работе (Скрылев Л.Д., Нилова О.В., Меньчук В.В. Флотационное выделение урана (VI) из кислых сточных вод с помощью калиевых мыл диалкилфосфиновых кислот // Журнал прикладной химии. - 1991. - Т. 64. - №5. - С. 1039-1043), предполагает взаимодействие смеси собирателей (0,03-0,08% водных растворов дигептил-, диоктил- и дидецилфосфината калия) с ионами урана (VI) с образованием коллоидных растворов труднорастворимых мыл - сублатов. Наиболее полно флотационное выделение ионов урана (VI) происходит в области значений pH 2,0-5,0.

К недостаткам метода относятся высокая стоимость флотореагентов, возможность извлечения катионов металла из растворов с низким значением pH и сложный состав смеси собирателей.

Известен способ извлечения стронция из водных растворов (патент RU №2251535, опубл. 10.05.2005). Извлечение проводили путем ионной флотации из водных растворов типа хлоридно-кальциевых вод. Реагент-собиратель вводили в количестве, меньшем стехиометрического по отношению к стронцию. В качестве реагента-собирателя использовали олеиновую кислоту с расходом 0,5 г/г  $\text{Sr}^{2+}$ . Процесс проводили при pH=8.

Недостатком способа является неэффективное извлечение целевого компонента из водных растворов.

Известен способ извлечения ионов кобальта, где в качестве собирателя использовали хлорид цетилпиридиния, бромид цетилтриметиламмония, додециламмоний и додецилсульфат натрия (Зоубоулис А.И., Матис К.А., Соложенкин П.М., Небера В.П. Флотация ионов кобальта из водных растворов // Цветные металлы, №12, 2002, с. 10-12). Концентрация додецил амина составляла 5 мг/л, додецилсульфата натрия - 50 мг/л. Наибольшее извлечение наблюдается при pH 3-10 при флотации додецилом амина.

Недостатками способа являются необходимость предварительного осаждения катионов кобальта и недостаточно полное их извлечение с применением собирателей различного типа.

Известен способ извлечения редкоземельных элементов из водных растворов (авторское свидетельство SU №1691307, опубл. 15.11.1991), включающий введение в раствор реагента-собирателя, пропускание воздуха через раствор и отделение образовавшегося осадка. В качестве реагента-собирателя использовали разбавленные водные растворы натриевых солей диалкилфосфиновых кислот (в алкильной цепи 8-10 атомов C) в мольном соотношении собиратель : металл равном 3:1. Процесс вели из растворов при pH=1-2 и температуре 10-60°C.

Недостатками способа являются неэффективное извлечение редкоземельных элементов из водных растворов, возможность извлечения только из кислых сред и необходимость проведения дополнительной операции по отделению осадка.

Способ, предложенный в работе (Джевага Н.В., Лобачева О.Л. Ионная флотация - перспективный способ переработки редкометалльного сырья // Естественные и математические науки в современном мире: сб. ст. по матер. VIII междунар. науч.-практ. конф. №8. - Новосибирск: СибАК, 2013), принятый за прототип, предусматривает  
 5 извлечение катионов церия (III) из водных растворов его солей методом ионной флотации анионным поверхностно-активным веществом.

Техническим результатом изобретения является определение рН максимального извлечения и увеличение степени извлечения катионов Gd (3+).

Технический результат достигается тем, что перемешивание исходного раствора  
 10 проводят в течение не более трех минут, время выдержки исходного раствора составляет не менее 30 минут, а термостатирование проводят при температуре от 22 до 24°C.

Способ поясняется следующими фигурами:

фиг. 1 - технологическая схема способа;

фиг. 2 - график зависимости коэффициента распределения от рН равновесной водной  
 15 фазы.

Способ осуществляется следующим образом. В водный раствор нитрата гадолиния (III) добавляют сухой додецилсульфат натрия. Полученный исходный раствор помещают на магнитную мешалку и перемешивают в течение не более трех минут, затем исходный раствор выдерживают не менее 30 минут. При этом достигают однородности раствора  
 20 и установления требуемого значения рН водной фазы. Далее выдержанный исходный раствор термостатируют в термостате при температуре от 22 до 24°C. Далее проводят процесс ионной флотации. В результате полученную пену отделяют от камерного остатка и разрушают серной кислотой. Пенный продукт и камерный остаток направляют на химический анализ на определение концентрации катионов гадолиния (III).

Параметром извлечения катионов Gd (3+) является коэффициент распределения  $K_p$ . Величину  $K_p$  между камерным остатком и пенным продуктом рассчитывают по  
 25 отношению концентрации  $[Gd^{+3}]_{org}$  в пенном продукте к концентрации  $[Gd^{+3}]_{aq}$  в камерном остатке соответственно формуле:  $K_p = [Gd^{+3}]_{org} / [Gd^{+3}]_{aq}$ .

Экспериментально установлено, что величина коэффициента распределения катионов Gd (3+) между камерным остатком и пенным продуктом зависит от рН раствора. Осуществление ионной флотации при рН не менее 6,5 обеспечивает увеличение степени извлечения Gd (3+) до 99,5% и достижение рН максимального извлечения.  
 30

Способ поясняется примером. Процесс ионной флотации осуществляют в лабораторной флотационной машине механического типа 137 В-ФЛ с объемом камеры 1,0 л, диаметром импеллера 55 мм и скоростью засасывания воздуха 0,05 л/с. Для выделения катионов Gd (3+) в качестве модельного использовали 200 мл водного раствора нитрата Gd (3+) с концентрацией  $10^{-3}$  моль/л. В качестве ПАВ использовали додецилсульфат натрия, концентрация которого соответствовала стехиометрии реакции.  
 40 Раствор нитрата Gd (3+) и додецилсульфат натрия перемешивали в течение трех минут, выдерживали полученный раствор не менее 30 минут.

В таблице 1 приведены данные о степени извлечения Gd (3+) после различных интервалов выдержки исходных растворов при рН=7,0:

45

Таблица 1 – Экспериментальные данные о степени извлечения Gd (3+) при различных интервалах времени выдержки.

Время выдержки, мин	1	5	10	15	30
Степень извлечения, %	24,7	29,0	54,0	79,0	99,5

Растворы термостатировали при температуре от 22 до 24°C, т.к. экспериментально было установлено, что именно в данном интервале температур извлечение максимально. В таблице 2 представлены данные о степени извлечения Gd (3+) в различных интервалах температур.

Таблица 2 – Экспериментальные данные о степени извлечения Gd (3+) в различных интервалах температур.

Интервал температур, °С	16-18	19-21	22-24	25-27
Степень извлечения, %	76,4	81,0	99,5	73,0

В результате проведения процесса ионной флотации пенный продукт, полученный разрушением пены 1 М серной кислотой, и камерный остаток анализировали на содержание катионов Gd (3+).

На Фиг. 1 представлена зависимость коэффициентов распределения катионов Gd (3+) от pH раствора. В таблице 3 представлены экспериментальные данные по флотации катионов Gd (3+) из растворов его солей с применением додецилсульфата натрия.

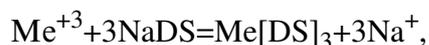
Эксперимент показал, что при значении pH=7,0 извлечение катионов Gd (3+) из нитратного раствора достигает 99,5%.

Таблица 3 – Экспериментальные данные о коэффициентах распределения и концентрации Gd (3+) в камерном остатке в исследуемой области pH.

pH	[Gd <sup>+3</sup> ] в камерном остатке, моль/л	K <sub>p</sub>
3,0	0,000316	4,0
3,5	0,000298	5,2
4,2	0,000293	5,8
4,7	0,000282	6,4
5,1	0,000275	6,9
5,4	0,000268	7,3
6,0	0,000258	6,4
6,5	0,000027	61,4
6,8	0,000015	119,5
7,0	0,000009	230,0
7,3	0,000023	119,7
7,5	0,000096	29,2
7,8	0,000053	23,9
8,0	0,000092	22,1

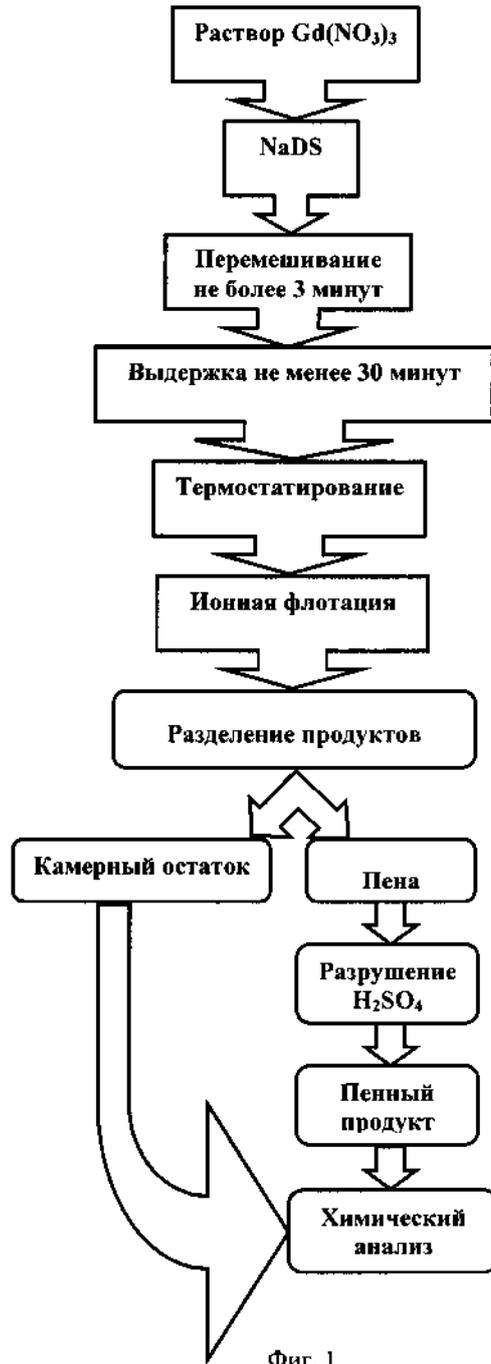
(57) Формула изобретения

Способ извлечения катионов Gd (3+) додецилсульфатом натрия, включающий добавление в раствор реагента-собираателя в концентрации, соответствующей стехиометрии реакции

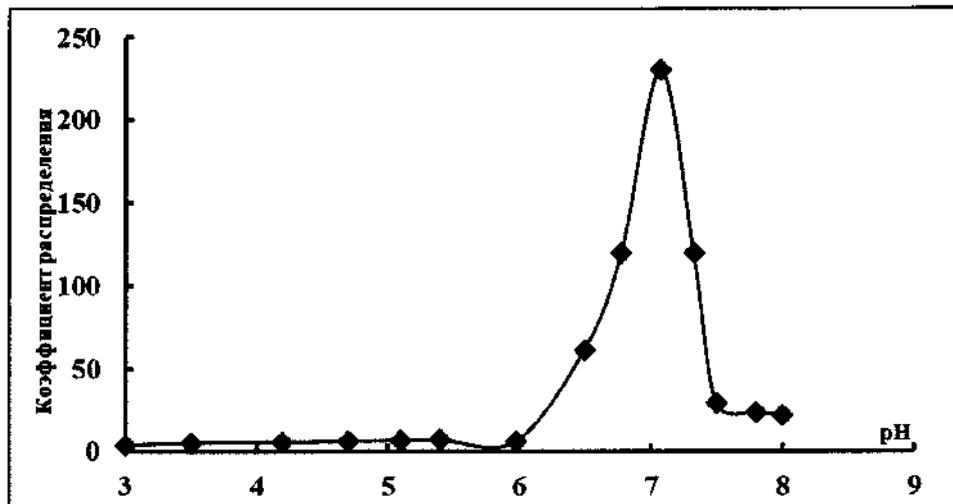


где Me<sup>+3</sup> - катион Gd (3+), DS<sup>-</sup> - додецилсульфат ион, перемешивание, выдержку раствора, термостатирование, проведение процесса ионной флотации, отделение и разрушение пены серной кислотой, анализ пенного продукта и камерного остатка, отличающийся тем, что перемешивание исходного раствора проводят в течение не более 3 мин, время выдержки исходного раствора составляет не менее 30 мин, а термостатирование проводят при температуре от 22 до 24°C.

1



2



Фиг. 2