

# РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



## ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2735017

### СПОСОБ РАЗДЕЛЕНИЯ ГОЛЬМИЯ (III) И ЦЕРИЯ (III) АНИОННЫМ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫМ ВЕЩЕСТВОМ (ПАВ) ИЗ ВОДНОГО РАСТВОРА ИХ НИТРАТОВ

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

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

Заявка № 2020114797

Приоритет изобретения 27 апреля 2020 г.

Дата государственной регистрации в  
Государственном реестре изобретений  
Российской Федерации 27 октября 2020 г.

Срок действия исключительного права  
на изобретение истекает 27 апреля 2040 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 (2020.08); B03D 1/00 (2020.08)

(21)(22) Заявка: 2020114797, 27.04.2020

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
27.04.2020

Дата регистрации:  
27.10.2020

Приоритет(ы):  
(22) Дата подачи заявки: 27.04.2020

(45) Опубликовано: 27.10.2020 Бюл. № 30

Адрес для переписки:  
199106, Санкт-Петербург, В.О., 21 линия, 2,  
Пашкевич Мария Анатольевна

(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 2373299 C1, 20.11.2009. RU  
2463370 C1, 10.10.2012. RU 2616748 C1,  
18.04.2017. RU 2584626 C1, 20.05.2016. CN  
109395887 A, 01.03.2019.

## (54) СПОСОБ РАЗДЕЛЕНИЯ ГОЛЬМИЯ (III) И ЦЕРИЯ (III) АНИОННЫМ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫМ ВЕЩЕСТВОМ (ПАВ) ИЗ ВОДНОГО РАСТВОРА ИХ НИТРАТОВ

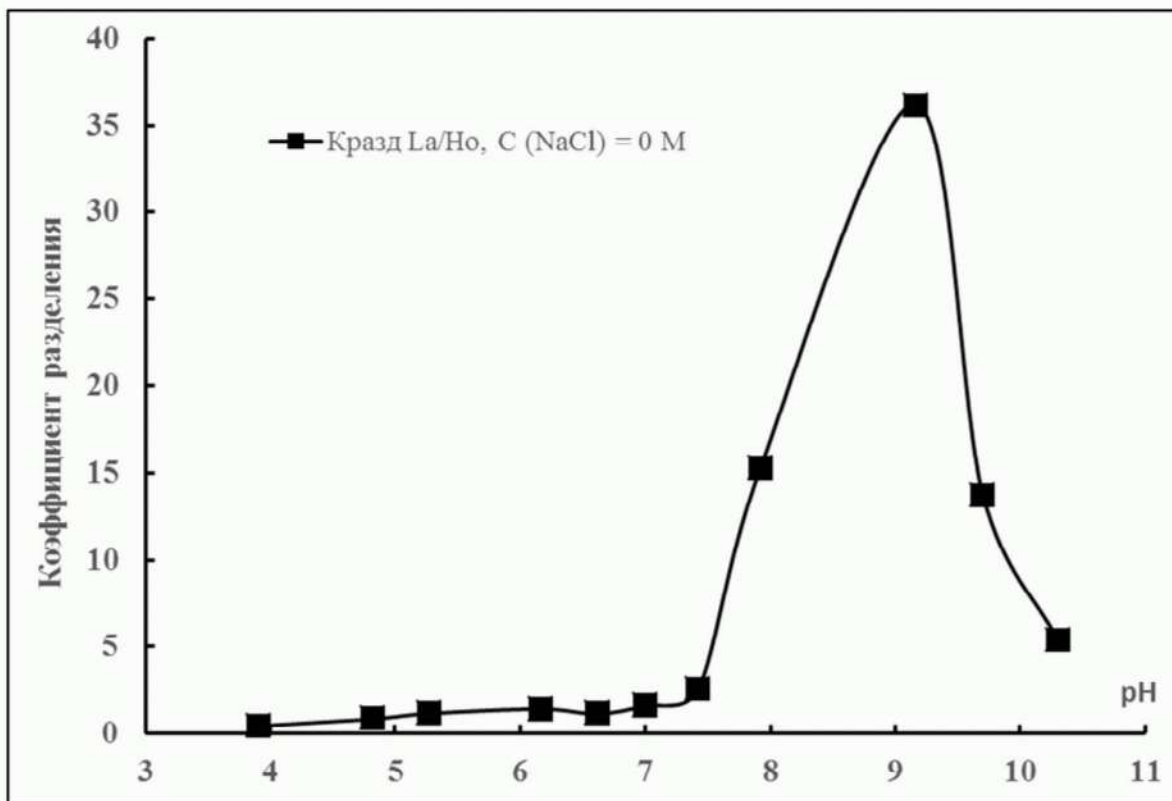
(57) Реферат:

Изобретение относится к технологии переработки руд и концентратов, содержащих редкоземельные элементы (РЗЭ), и может быть использовано в технологии получения редкоземельных элементов из низкоконцентрированного или вторичного сырья на стадии разделения суммы лантаноидов с помощью метода ионной флотации. Гольмий (III) и церий (III) разделяют анионным поверхностно-активным веществом (ПАВ) из водного раствора их нитратов. Проводят ионную флотацию с получением пенной фазы и водной фазы в виде камерного остатка. К водному раствору нитратов гольмия (III) и церия (III) добавляют анионное ПАВ - додецилсульфат натрия в качестве

вспенивателя при соотношении концентраций гольмия (III) и церия (III) к додецилсульфату натрия как 1:3. Полученный раствор перемешивают, доводят pH раствора до значения не менее 7,9 и выдерживают не менее 20 мин. Проводят термостатирование при температуре от 20 до 25°C, после чего проводят ионную флотацию полученного раствора с обеспечением извлечения и разделения катионов гольмия (III) и церия (III) додецилсульфатом натрия, который в растворе при этом является собирателем. Способ позволяет достичь возможности эффективного разделения катионов гольмия (III) и церия (III) из растворов их солей. 1 ил., 3 табл.

RU 2 735 017 C1

RU 2 735 017 C1



Фиг. 1



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

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

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC  
*C22B 59/00 (2020.08); B03D 1/00 (2020.08)*

(21)(22) Application: **2020114797, 27.04.2020**

(24) Effective date for property rights:  
**27.04.2020**

Registration date:  
**27.10.2020**

Priority:

(22) Date of filing: **27.04.2020**

(45) Date of publication: **27.10.2020 Bull. № 30**

Mail address:

**199106, Sankt-Peterburg, V.O., 21 liniya, 2,  
Pashkevich Mariya Anatolevna**

(72) Inventor(s):

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

(73) Proprietor(s):

**federalnoe gosudarstvennoe biudzhethnoe  
obrazovatelnoe uchrezhdenie vysshego  
obrazovaniia «Sankt-Peterburgskii gornyi  
universitet» (RU)**

(54) **METHOD FOR SEPARATION OF HOLMIUM (III) AND CERIUM (III) WITH AN ANIONIC SURFACTANT FROM AN AQUEOUS SOLUTION OF NITRATES THEREOF**

(57) Abstract:

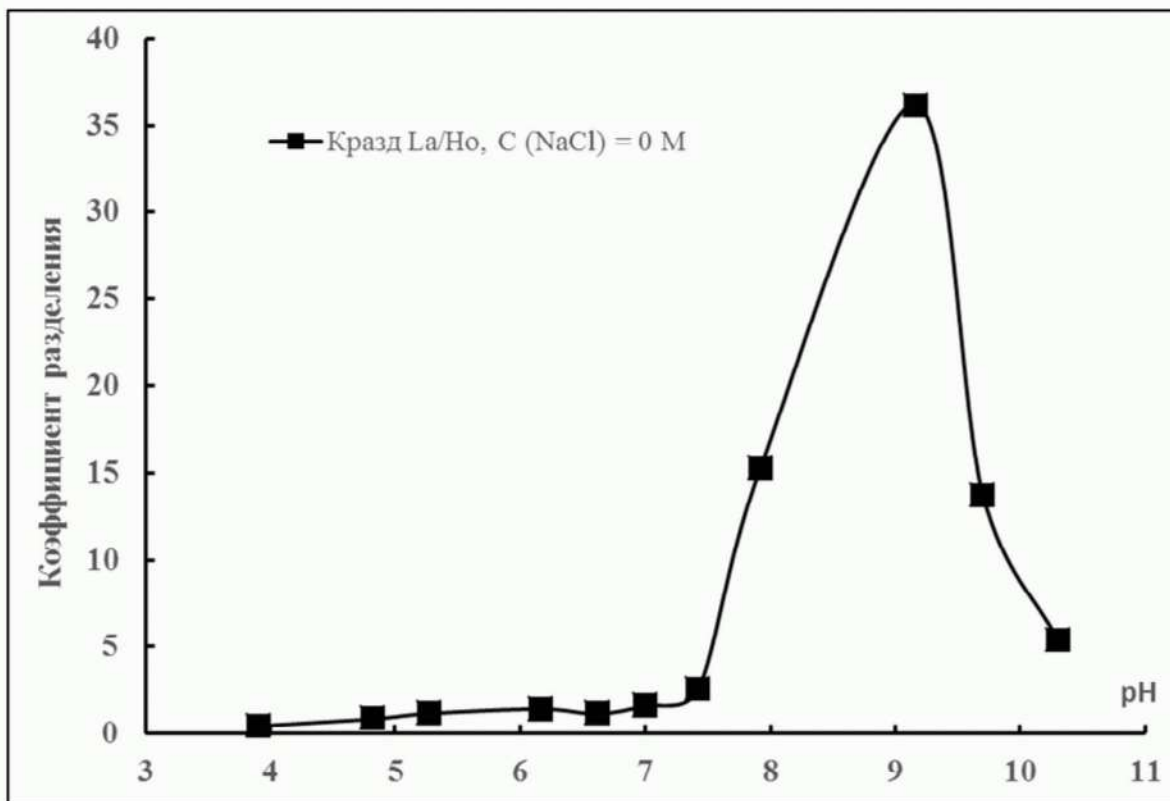
FIELD: ore processing technologies.

SUBSTANCE: invention relates to processing of ores and concentrates containing rare-earth elements (REE), and can be used in the technology of producing rare-earth elements from low-concentration or secondary material at the stage of separating the sum of lanthanides using an ion flotation technique. Holmium (III) and cerium (III) are separated by an anionic surfactant from an aqueous solution of nitrates thereof. Ion flotation is carried out to obtain a foam phase and an aqueous phase in form of a chamber residue. Anionic surfactant sodium dodecylsulphate is added to aqueous solution of holmium (III) and cerium (III) nitrates as a foaming agent at ratio of holmium

(III) and cerium (III) concentrations to sodium dodecyl sulphate as 1:3. Obtained solution is mixed, pH of the solution is adjusted to a value of at least 7.9 and held for at least 20 minutes. Method comprises temperature control at temperature of 20 to 25°C, followed by ion flotation of obtained solution to provide extraction and separation of cations of holmium (III) and cerium (III) sodium dodecyl sulphate, which in solution is a collector.

EFFECT: method enables to achieve efficient separation of holmium (III) and cerium (III) cations from solutions of their salts.

1 cl, 1 dwg, 3 tbl



Фиг. 1

Изобретение относится к металлургии, а именно к технологии переработки руд и концентратов, содержащих редкоземельные элементы (РЗЭ). Изобретение может быть использовано в технологии получения редкоземельных элементов из  
5 низкоконцентрированного или вторичного сырья на стадии разделения суммы лантаноидов с помощью метода ионной флотации.

Известен способ экстракционного разделения РЗЭ с использованием фосфиновых кислот в смеси с солями тетраалкиламмония (патент US № 5622679 22.04.1997 г.), разделение РЗЭ проводили из кислотных растворов с использованием руд, содержащих РЗЭ, таких как монацит, бастнетит, ксенотим, боксит и подобные им. Экстрагировали  
10 РЗЭ от иттербия до лютеция. Соотношения фосфатов исследуемых РЗЭ к экстрагенту составляли от 2 : 1 до 15 : 1.

Недостатком способа является необходимость увеличения температуры до 50° С в реализуемом процессе. Область рН максимального извлечения РЗЭ должна находиться в кислой области в интервале от 2 до 4. При этом разделение РЗЭ составляло не более  
15 4.

Известен способ экстракционного разделения РЗЭ с использованием фосфиновых кислот в смеси с солями арилфосфоновыми или алкилфосфоновыми кислотами или эфирами (патент US № 5639433 17.06.1997 г.). Процесс извлечения РЗЭ проводили при добавлении хлорида натрия в водную фазу, содержащую соляную и азотную кислоты  
20 концентрацией 1 М. Соотношение фосфорных соединений РЗЭ к экстрагенту варьировали от 9 : 1 до 3 : 7. Извлечение РЗЭ исследовали в кислой среде и рН составляло от 2 до 4.

Недостатком способа является необходимость поддержания рН среды в кислой области. Кроме того, молярное соотношение растворителя к экстрагенту должно  
25 составлять 50 : 50. Разделение РЗЭ при данных условиях не превышает 3,44.

Известен способ разделения РЗЭ (патент US № 4647438 03.03.1987 г.), включающий экстракцию в системе жидкость – жидкость между содержащей соли РЗЭ водной фазой и органической фазой, содержащей экстрагент из группы фосфиновых кислот, промывку  
30 экстракта и реэкстракцию раствором минеральной кислоты. Исследование проводили в присутствии соляной кислоты (1 М и 1,5 М) и азотной кислоты (1,5 М). Исследуемый диапазон рН составлял от 0,5 до 6,0.

Недостатком способа является то, что рафинаты и реэкстракты получаются с низким содержанием РЗЭ, что делает невозможным использование этих растворов в дальнейших  
35 процессах разделения РЗЭ, вследствие чего требуются дополнительные затраты времени, материалов, энергоресурсов.

Известен способ экстракционного разделения редкоземельных элементов (патент RU № 2319666, 10.08.2007), включающий их извлечение с помощью смеси фосфиновых кислот, в том числе ИДДФК (изододecilфосфетановая кислота) в углеводородном  
40 разбавителе. При этом содержание РЗЭ составляло от 0,3 до 1 М и азотной кислоты от 0,1 до 0,2 М. Коэффициент разделения РЗЭ не превышал 3,5.

Недостатком способа является невысокий коэффициент разделения, а также использование в извлечении РЗЭ достаточно сложной смеси фосфиновых кислот.

Известен способ извлечения и разделения ионов церия и иттрия (патент RU № 2373299 20.11.2009 г.), принятый за прототип, включающий ионную флотацию с использованием  
45 в качестве собирателя додецилсульфат натрия в концентрации, соответствующей стехиометрии реакции. При этом для селективного извлечения иттрия и разделения ионов иттрия и церия ионную флотацию осуществляют при рН 5,0.

Недостатком способа является возможность разделения целевых компонентов в

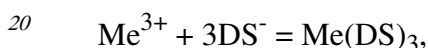
слабокислой среде.

Техническим результатом является увеличение коэффициентов разделения близких по свойствам катионов гольмия (III) и церия (III) ввиду различной устойчивости флотируемых гидроксокомплексов.

5 Технический результат достигается тем, что к водному раствору нитратов гольмия (III) и церия (III) добавляют анионное ПАВ – додецилсульфат натрия в качестве вспенивателя при соотношении концентраций гольмия (III) и церия (III) к додецилсульфату натрия как 1:3, полученный раствор перемешивают, доводят рН раствора до значения не менее 7,9 и выдерживают не менее 20 мин, проводят  
10 термостатирование при температуре от 20 до 25°C, после чего проводят ионную флотацию полученного раствора с обеспечением извлечения и разделения катионов гольмия (III) и церия (III) додецилсульфатом натрия, который в растворе при этом является собирателем.

Способ поясняется фиг. 1 - график коэффициентов разделения водных растворов нитратов гольмия (III) и церия (III).  
15

Способ осуществляют следующим образом. К водному раствору солей гольмия (III) и церия (III) добавляют поверхностно-активное вещество (ПАВ) анионного типа. В качестве ПАВ анионного типа используют додецилсульфат натрия, концентрация которого соответствует стехиометрии указанной реакции:



где  $\text{Me}^{3+}$  - катион металла,

$\text{DS}^-$  - додецилсульфат-ион.

Затем водный раствор перемешивают на магнитной мешалке типа ПЭ-6110, доводят  
25 рН до определенного значения, время выдержки исходного раствора составляет не менее 20 минут. Полученный раствор помещают в термостат и термостатируют флотируемую систему при температуре от 20 до 25°C. Далее проводят флотацию в течение не более 5 мин, при этом происходит извлечение катионов гольмия (III) и церия (III) собирателем додецилсульфатом натрия и их разделение при рН не менее 7,9.

30 Получают пенную фазу и водную фазу – камерный остаток. Додецилсульфат натрия являясь вспенивателем и позволяет получить пенную фазу, которую обрабатывают 2N серной кислотой и отправляют для анализа фотометрическим методом на приборе КФК – 3 КМ на содержание катионов гольмия (III) и церия (III). Водную фазу – камерный остаток анализируют фотометрическим методом на приборе КФК – 3 КМ на содержание  
35 катионов гольмия (III) и церия (III). Полученные значения применяют при расчете коэффициентов распределения и разделения.

Способ поясняется следующими примерами. Проводят флотацию во флотационной машине 137 В-ФЛ с объемом ячейки 1 дм<sup>3</sup> и числом оборотов мешалки 1000 об/мин. К  
40 200 мл раствора нитратов гольмия (III) и церия (III) концентрацией 0,001 моль/л добавляли ПАВ анионного типа додецилсульфат натрия в количестве, соответствующем концентрации 0,003 моль/л. Выбранный нами объем исходного раствора делает возможным наиболее эффективным разделение Ho (III) и Ce (III) из водных растворов. рН водного раствора доводили добавлением NaOH до значения не менее 7,9.

45 Выдерживали исходный раствор в течение 20 минут. Затем флотируемую систему термостатировали при температуре от 20 до 25°C. Раствор переливали во флотационную ячейку и проводили процесс флотации в течение 5 мин. Выбранный интервал температур определен экспериментально как область наиболее эффективного извлечения и разделения. Данные Таблицы 1 подтверждают, что флотация при температуре менее

20 и более 25°C не имеет смысла.

Таблица 1 – Состояние флотационной системы при различных температурах

Температура, °С	15	19	20	21	22	23	24	25	26	30
Коэффициент разделения	0,2	0,7	2,1	2,3	2,5	4,2	5,0	13,1	2,7	0,9

Для установления оптимального соотношения концентраций гольмия (III), церия (III) и додецилсульфата натрия проводились эксперименты при следующих соотношениях: 1 : 0,5; 1 : 1; 1 : 2; 1 : 3.

При этом, процесс флотации при соответствующем анализе водной фазы оказался неэффективным при соотношениях 1 : 0,5; 1 : 1 и 1 : 2, т. е. разделение катионов гольмия (III) и церия (III) было незначительным. Как было нами доказано, что наиболее эффективным соотношением концентраций гольмия (III), церия (III) и додецилсульфата натрия является соотношение 1:3.

После флотации камерный остаток анализировали на содержание катионов гольмия (III) и церия (III). Эксперимент показал, что при значении рН не менее 7,9 коэффициент разделения катионов гольмия (III) и церия (III) из раствора достигает не менее 13.

Таблица 2 – экспериментальные данные по величине коэффициентов разделения катионов гольмия (III) и церия (III) при различных соотношениях концентраций металл : ПАВ.

Соотношение концентраций	1 : 0,5	1 : 1	1 : 2	1 : 3
Коэффициент разделения	1,1	1,7	2,5	13

Таблица 3 - экспериментальные данные по коэффициентам распределения и коэффициентам разделения катионов гольмия (III) и церия (III) в исследуемой области рН.

рН	Коэффициент распределения No	Коэффициент распределения Ce	K <sub>разд</sub>
2,9	1,1	1,2	1,1
3,5	1,5	1,6	1,1
4,0	2,3	3,1	1,3
5,2	3,8	5,8	1,5
6,2	4,7	10,1	2,2
6,6	6,1	14,8	2,4
7,0	22,8	60,9	2,7
7,4	21,0	83,7	4,0
7,9	8,2	107,4	13,1
8,6	7,6	53,2	7,0
9,1	6,3	37,2	5,9

Таким образом, способ позволяет достичь возможности эффективного разделения катионов гольмия (III) и церия (III) из растворов их солей.

#### (57) Формула изобретения

Способ разделения гольмия (III) и церия (III) анионным поверхностно-активным веществом (ПАВ) из водного раствора их нитратов, включающий ионную флотацию с получением пенной фазы и водной фазы в виде камерного остатка, отличающийся тем, что водному раствору нитратов гольмия (III) и церия (III) добавляют анионное ПАВ – додецилсульфат натрия в качестве вспенивателя при соотношении концентраций гольмия (III) и церия (III) к додецилсульфату натрия как 1:3, полученный раствор перемешивают, доводят рН раствора до значения не менее 7,9 и выдерживают не менее 20 мин, проводят термостатирование при температуре от 20 до 25°C, после чего проводят



ионную флотацию полученного раствора с обеспечением извлечения и разделения катионов гольмия (III) и церия (III) додецилсульфатом натрия, который в растворе при этом является собирателем.

5

10

15

20

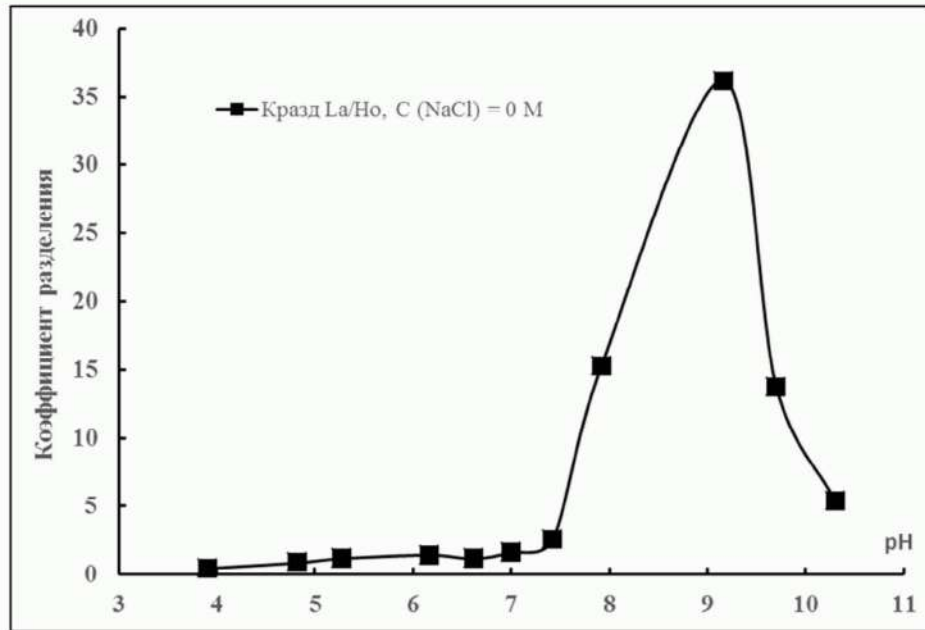
25

30

35

40

45



Фиг. 1