

# РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



## ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2760693

### СПОСОБ ИЗВЛЕЧЕНИЯ La (III) ИЗ ВОДНОГО РАСТВОРА НИТРАТА ЛАНТАНА (III), ПОЛУЧЕННОГО ПРИ ПЕРЕРАБОТКЕ МОНАЦИТА

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

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

Заявка № 2021109744

Приоритет изобретения 08 апреля 2021 г.

Дата государственной регистрации  
в Государственном реестре изобретений  
Российской Федерации 29 ноября 2021 г.

Срок действия исключительного права  
на изобретение истекает 08 апреля 2041 г.

Руководитель Федеральной службы  
по интеллектуальной собственности

Г.П. Ивлиев





(51) МПК  
*C22B 59/00* (2006.01)  
*C01F 17/229* (2020.01)  
*B03D 1/012* (2006.01)  
*B03D 101/02* (2006.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
 ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК

*C22B 59/00* (2021.08); *C01F 17/229* (2021.08); *B03D 1/012* (2021.08); *B03D 2201/02* (2021.08)

(21)(22) Заявка: 2021109744, 08.04.2021

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
 08.04.2021

Дата регистрации:  
 29.11.2021

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 08.04.2021

(45) Опубликовано: 29.11.2021 Бюл. № 34

Адрес для переписки:

190106, Санкт-Петербург, 21 линия, В.О., 2,  
 ФГБОУ ВО "Санкт-Петербургский горный  
 университет", Патентно-лицензионный отдел

(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

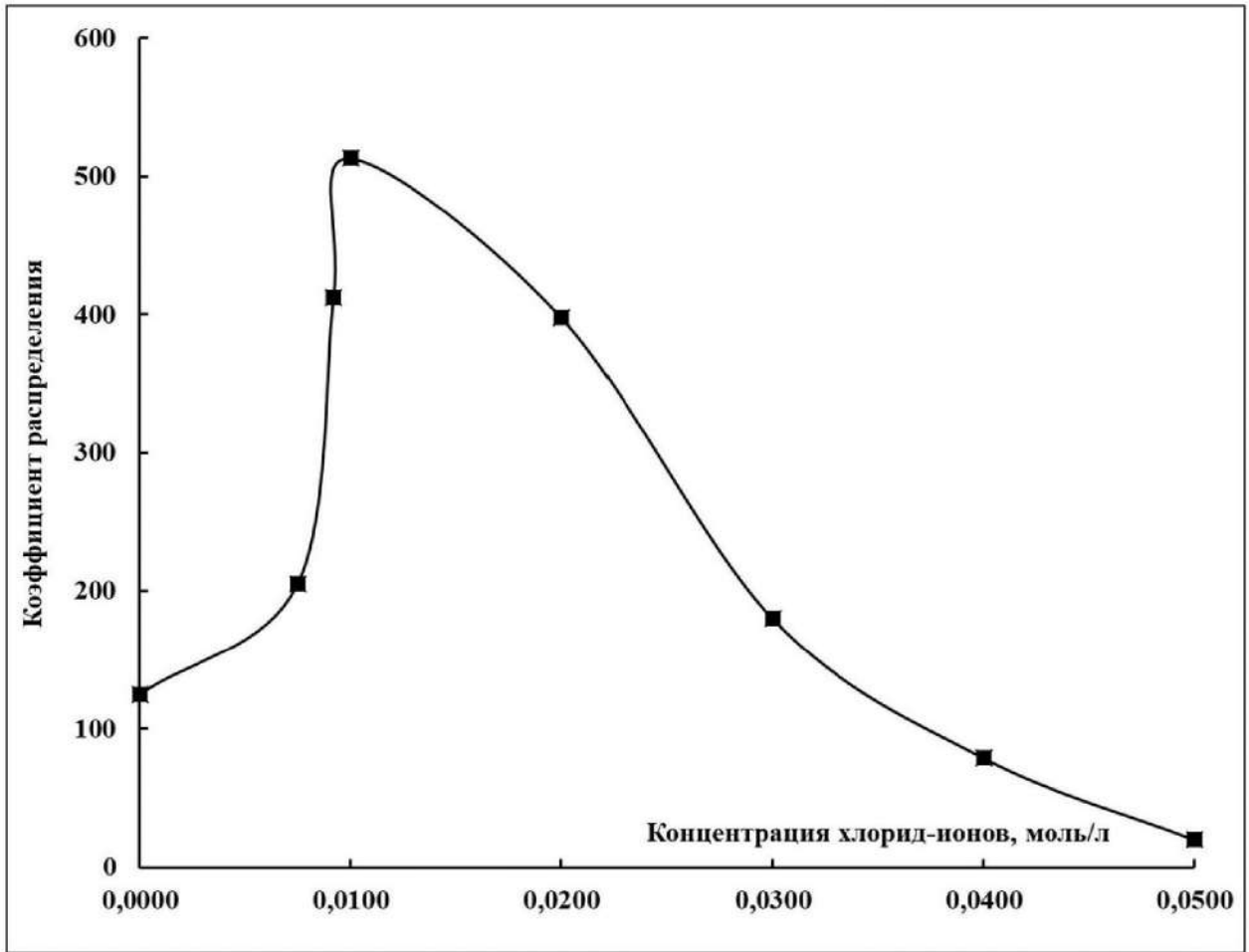
о поиске: RU 2463369 C1, 10.10.2012. RU  
 2602112 C1, 10.11.2016. RU 2735017 C1,  
 27.10.2020. CN 109811122 A, 28.05.2019. TW  
 201710188 A, 16.03.2017.

(54) СПОСОБ ИЗВЛЕЧЕНИЯ La (III) ИЗ ВОДНОГО РАСТВОРА НИТРАТА ЛАНТАНА (III), ПОЛУЧЕННОГО ПРИ ПЕРЕРАБОТКЕ МОНАЦИТА

(57) Реферат:

Изобретение относится к технологии переработки руд и концентратов, содержащих редкоземельные элементы (РЗЭ), и может быть использовано для получения РЗЭ из низкоконцентрированного или вторичного сырья на стадии разделения суммы лантаноидов с помощью метода ионной флотации. La (III) извлекают из водного раствора нитрата лантана (III), полученного при переработке монацита. Монацит выщелачивают с образованием водного раствора РЗЭ, который сульфатизируют с получением двойных сульфатов и фильтруют с образованием твердой и водной фазы. В водную фазу добавляют щелочь и осаждают гидроксиды. Получают водную и твердую фазы. Твердую фазу растворяют в HNO<sub>3</sub> с получением упомянутого водного раствора нитрата лантана (III), в который добавляют в качестве собирателя анионный ПАВ - додецилсульфат натрия в мольном соотношении La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>:C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>OSO<sub>3</sub>Na=

1:3 в концентрации, соответствующей стехиометрии реакции для проведения ионной флотации, и хлорид натрия до концентрации по хлорид-ионам 0,01 моль/л. Полученную смесь перемешивают не менее 15 мин и доводят pH раствора от 7,8 до 8,6, термостатируют при температуре от 20 до 25°С. Образовавшуюся пену разрушают 2N серной кислотой с получением пенного продукта. Анализируют пенную и водную фазы на содержание катионов лантана (III) и рассчитывают коэффициент распределения катионов лантана (III) между водной и пенной фазами. Пенный продукт направляют в сушильный шкаф на термическое разложение с получением оксида лантана. Способ способствует увеличению коэффициентов распределения катионов лантана между пенной и водной фазами, а следовательно, эффективности извлечения катионов лантана из растворов их солей. 2 ил., 2 табл.



Фиг. 1



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.  
*C22B 59/00* (2006.01)  
*C01F 17/229* (2020.01)  
*B03D 1/012* (2006.01)  
*B03D 101/02* (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC

*C22B 59/00 (2021.08); C01F 17/229 (2021.08); B03D 1/012 (2021.08); B03D 2201/02 (2021.08)*(21)(22) Application: **2021109744, 08.04.2021**(24) Effective date for property rights:  
**08.04.2021**Registration date:  
**29.11.2021**

Priority:

(22) Date of filing: **08.04.2021**(45) Date of publication: **29.11.2021 Bull. № 34**

Mail address:

**190106, Sankt-Peterburg, 21 liniya, V.O., 2, FGBOU  
VO "Sankt-Peterburgskij gornyj universitet",  
Patentno-litsenziornyj otdel**

(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 EXTRACTING La (III) FROM AN AQUEOUS SOLUTION OF LANTHANUM (III) NITRATE OBTAINED DURING MONAZITE PROCESSING**

(57) Abstract:

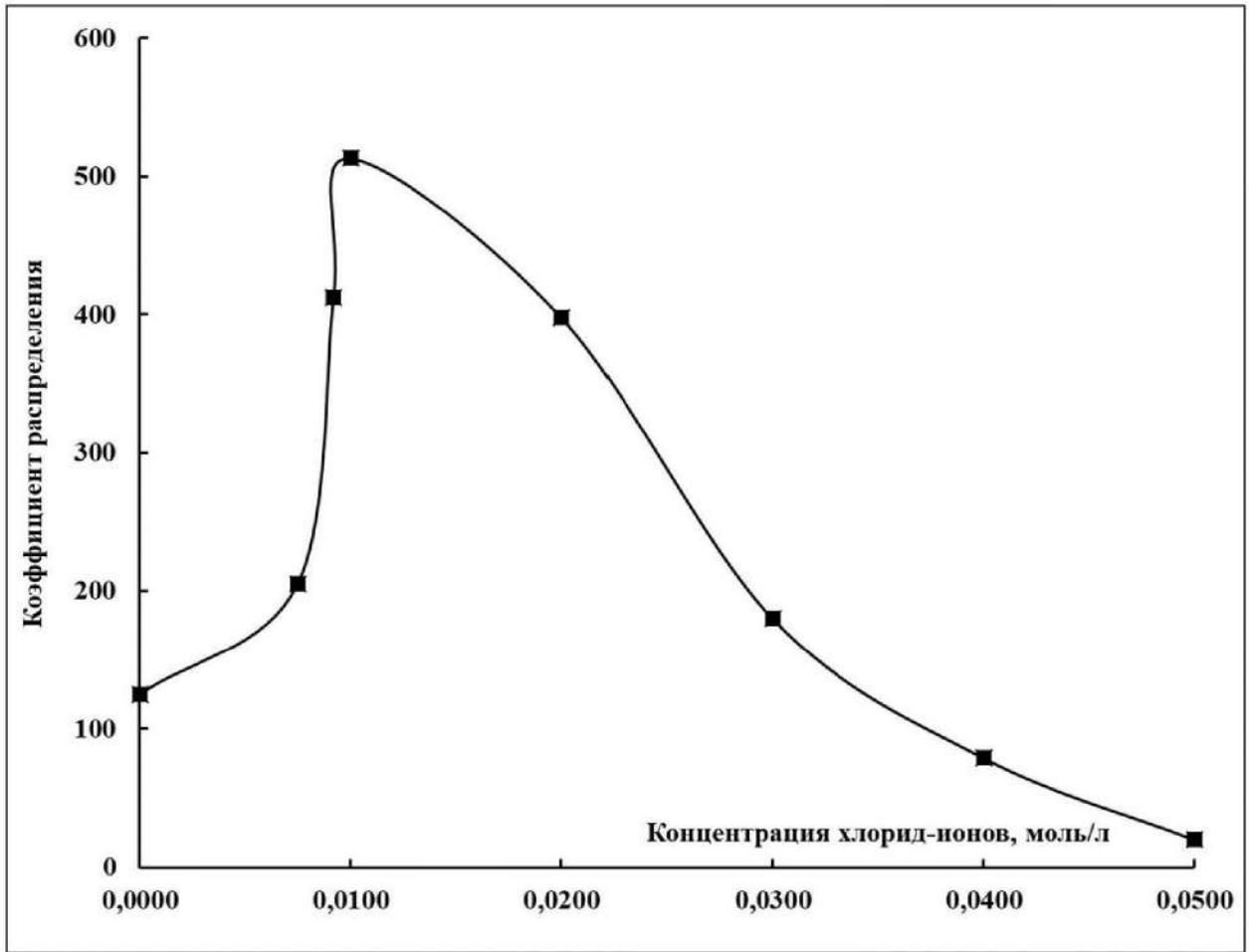
FIELD: rare earth metals.

SUBSTANCE: invention relates to the technology of processing ores and concentrates containing rare earth elements (REE), and can be used to obtain REE from low-concentrated or secondary raw materials at the stage of separation of the sum of lanthanides using the ion flotation method. La (III) is extracted from an aqueous solution of lanthanum (III) nitrate obtained by processing monazite. Monazite is leached to form an aqueous solution of REE, which is sulfatized to obtain double sulfates and filtered to form a solid and aqueous phase. Alkali is added to the aqueous phase and hydroxides are precipitated. The aqueous and solid phases are obtained. The solid phase is dissolved in HNO<sub>3</sub> to obtain the aforementioned aqueous solution of lanthanum (III) nitrate, to which an anionic surfactant, sodium dodecyl sulfate, is added as a collector in the molar ratio La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>:C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>OSO<sub>3</sub>NA = 1:3 in a concentration corresponding to the

stoichiometry of the reaction for ion flotation, and sodium chloride to a concentration of 0.01 mol/l chloride ions. The resulting mixture is stirred for at least 15 minutes and the pH of the solution is adjusted from 7.8 to 8.6, undergoes thermostatic control at a temperature of 20 to 25°C. The resulting foam is destroyed with 2N sulfuric acid to obtain a foam product. The foam and water phases are analyzed for the content of lanthanum (III) cations and the distribution coefficient of lanthanum (III) cations between the aqueous and foam phases is calculated. The foam product is sent to the drying cabinet for thermal decomposition to produce lanthanum oxide.

EFFECT: method contributes to an increase in the distribution coefficients of lanthanum cations between the foam and aqueous phases, and consequently, the efficiency of extraction of lanthanum cations from solutions of their salts.

1 cl, 2 dwg, 2 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 с помощью метода ионной флотации.

Известен способ извлечения редкоземельных элементов из водных растворов (авт. св. SU №1691307, 15.11.1991). Способ основан на добавлении в раствор реагента, выполняющего функцию собирателя, осаждение в виде солей извлекаемых  
10 редкоземельных элементов, продувание раствора воздухом и отделение образовавшегося осадка. В качестве реагента-собирателя используют водные растворы натриевых солей диалкилфосфиновых кислот с длиной углеводородного радикала от 8 до 10 атомов углерода в мольном соотношении 3:1 и концентрацией 0,07-0,13%. Процесс извлечения ведут из растворов при рН 1-2 и температурном диапазоне 10-60°C.

Недостатком способа является неполное извлечение редкоземельных элементов из  
15 водных растворов. Наиболее эффективное извлечение возможно только из кислых сред.

Известен способ экстракционного разделения РЗЭ с использованием фосфиновых кислот в смеси с солями арилфосфоновых или алкилфосфоновых кислот или эфирами (патент US №5639433, 17.06.1997). Процесс извлечения РЗЭ проводили из растворов, предварительно подкисленных 1 М соляной и азотной кислотами, при добавлении  
20 хлорида натрия. Соотношение арилфосфонатов и алкилфосфонатов РЗЭ к экстрагенту выбирали в интервале от 9:1 до 3:7. Извлечение РЗЭ исследовали в кислой среде при рН от 2 до 4.

Недостатком способа является возможность проведения процесса только в кислой среде при молярном соотношении растворителя к экстрагенту 50:50. Коэффициент  
25 разделения РЗЭ при данных условиях не превышает 3,44.

Известен способ извлечения катионов европия (III) из растворов солей (патент РФ №2482201, опубл. 10.10.1998). В процессе извлечения катионов европия (III) в раствор добавляли органическую фазу - изооктиловый спирт, и ПАВ анионного типа, выполняющего роль собирателя. В качестве ПАВ использовали додецилсульфат натрия  
30 в концентрации, соответствующей стехиометрии реакции. Через раствор пропускали газообразный азот. При этом флотоэкстракцию осуществляют в интервале рН 7,5-8,5 и соотношении органической и водной фаз 0,05:0,025.

Недостатком способа является недостаточно эффективное извлечение катионов европия из водных растворов его солей. При этом необходимо четкое выполнение  
35 условия соотношения водной и органической фаз.

Известен способ извлечения редкоземельных элементов из кислых растворов (патент RU №2172719, опубл. 27.08.2001), где процесс реализовывали за счет добавления в систему поверхностно-активного вещества, в качестве которого использовали диалкилфосфорную кислоту, выполняющую роль реагента-собирателя. Исходный  
40 раствор подкисляли до рН 0,3-1,0, добавляли в него ионы кальция в составе солей до концентрации не менее 2,7 г/л. Полученную смесь нейтрализовали раствором аммиака при мольном соотношении  $\text{CaO}:\text{SO}_4^{2-}=1,0:0,5-1,0$ .

Недостатком способа является сложность проведения процесса. Необходимо поддержание сильнокислой среды, т.к. с переходом рН в щелочную область повышается  
45 степень диссоциации диалкилфосфорных кислот.

Известен способ разделения гольмия (III) и церия (III) анионным поверхностно-активным веществом (ПАВ) из водного раствора их нитратов (патент RU №2735017, опубл. 27.04.2020 г.), принятый за прототип, включающий ионную флотацию с

получением пенной фазы и водной фазы в виде камерного остатка. При этом концентрация гольмия (III) и церия (III) к додецилсульфату натрия составляет 1:3 и ионную флотацию проводят при рН не менее 7,9.

Недостатком способа является неэффективное извлечение целевых компонентов в слабощелочной среде при низких значениях коэффициентов распределения.

Техническим результатом является увеличение коэффициентов распределения катионов лантана (III) между пенной и водной фазами ввиду различной устойчивости флотируемых хлорокомплексов и гидроксокомплексов.

Технический результат достигается тем, что монацит, подвергают выщелачиванию, с образованием водного раствора РЗЭ, который сульфатизируют с получением двойных сульфатов, проводят фильтрацию с образованием твердой фазы, которую отправляют на дальнейшую переработку, и водной фазы, в которую добавляют щелочь и осаждают гидроксиды, с получением водной фазы, которую отправляют на дальнейшую переработку, и твердой фазы, которую растворяют в  $\text{HNO}_3$ , с получением упомянутого водного раствора нитрата лантана (III), в который добавляют додецилсульфат натрия для проведения ионной флотации и хлорид натрия до концентрации по хлорид-ионам 0,01 моль/л, полученную смесь перемешивают не менее 15 мин и доводят рН раствора до значения от 7,8 до 8,6, после чего проводят термостатирование при температуре от 20 до 25°C, образовавшуюся пену разрушают 2N серной кислотой с получением пенного продукта, после чего проводят анализ пенной и водной фазы на содержание катионов лантана (III) и рассчитывают коэффициент распределения катионов лантана (III) между водной и пенной фазами, водную фазу отправляют на утилизацию, а пенный продукт направляют в сушильный шкаф на термическое разложение с получением оксида лантана.

Способ поясняется следующими фигурами:

фиг. 1 - график зависимости максимальных коэффициентов распределения катионов лантана (III) между пенной и водной фазами от концентрации хлорид-ионов;

фиг. 2 - график зависимости величины коэффициентов распределения катионов лантана (III) от времени перемешивания при различной концентрации хлорид-ионов в исследуемом диапазоне значений рН.

Способ осуществляют следующим образом. Исходное сырье, которое используют для извлечения в частности,  $\text{La}^{+3}$  - монацит. Вначале проводят гидрометаллургическую переработку минерального сырья - выщелачивание, при котором РЗЭ переходят в водный раствор. Затем водный раствор РЗЭ сульфатизируют с получением двойных сульфатов. Далее двойные сульфаты отфильтровывают с получением твердой фазы, которую отправляют на дальнейшую переработку, и водной фазы, в которую добавляют щелочь для осаждения гидроксидов. Получают водную фазу, которую отправляют на дальнейшую переработку, и твердую фазу, которую растворяют в  $\text{HNO}_3$ . Полученный таким образом раствор содержит нитрат лантана (III). К водному раствору нитрата лантана (III) добавляют поверхностно-активное вещество (ПАВ) анионного типа. В качестве ПАВ анионного типа используют додецилсульфат натрия в мольном соотношении  $\text{La}(\text{NO}_3)_3:\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{OSO}_3\text{Na}=1:3$ , концентрация которого, соответствует стехиометрии указанной реакции:



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

$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{OSO}_3^-$  - додецилсульфат-ион.

Затем в водный раствор нитрата лантана (III) добавляют хлорид натрия в количестве 0,01 моль/л и 0,05 моль/л по хлорид-ионам. Доводят рН раствора до значения от 7,8 до 8,6. Полученную смесь перемешивают не менее 15 мин на магнитной мешалке типа ПЭ-6110 и затем помещают в термостат и термостатируют флотлируемую систему при температуре от 20 до 25°C. Далее проводят флотацию в течение не менее 5 минут. При этом происходит извлечение катионов лантана (III) собирателем додецилсульфатом натрия в виде хлорокомплексов и гидроксокомплексов. Образующуюся пену за счет вспенивания додецилсульфата натрия разрушают 2N серной кислотой, с получением пенного продукта и анализируют фотометрическим методом на приборе КФК - 3 КМ на содержание катионов лантана (III). Водную фазу, отделенную от пены, анализируют фотометрическим методом на приборе КФК - 3 КМ на содержание катионов лантана (III). Полученные значения концентраций катионов лантана (III) применяют при расчете коэффициентов распределения между водной и пенной фазами. Водная фаза при этом содержит следовые количества лантана (III) и отправляют на утилизацию. Пенный продукт направляют в сушильный шкаф, после термического разложения, получают оксид лантана, который является готовым продуктом.

Способ поясняется следующим примером.

В качестве исходного сырья для извлечения  $\text{La}^{+3}$  использовали монацит. Процесс флотационного извлечения лантана (III) из полученного азотнокислого раствора проводили в полупромышленной машине 137 В-ФЛ, объем ячейки 1 дм<sup>3</sup>, число оборотов мешалки 1000 об/мин. Брали 200 мл раствора нитрата лантана (III) концентрацией 0,001 моль/л, добавляли ПАВ анионного типа додецилсульфат натрия до концентрации 0,003 моль/л, добавляли хлорид натрия до концентрации по хлорид-ионам 0,01 моль/л и 0,05 моль/л. Экспериментально установлено, что наибольший коэффициент распределения катионов лантана (III) наблюдается при концентрации хлорид-ионов 0,01 моль/л. Требуемое значение рН водного раствора получали добавлением раствора щелочи. Затем полученную смесь перемешивали не менее 15 мин, термостатировали при температуре от 20 до 25°C и помещали во флотационную ячейку. Процесс флотации проводили в течение не менее 5 мин. Данные таблицы 1 подтверждают, что при концентрации хлорид-ионов от 0,05 моль/л до 0 моль/л максимальный коэффициент распределения катионов лантана (III) может быть получен при концентрации хлорид-ионов 0,01 моль/л. Зависимости значений коэффициентов распределения от рН раствора, представленные на фиг. 1, доказывают, что максимально эффективное извлечение лантана (III) происходит при содержании хлорид-ионов 0,01 М.

Выбор времени перемешивания поясняется фиг. 2, при такой длительности перемешивания достигаются максимальные значения коэффициентов распределения. При времени процесса перемешивания более 15 минут значения  $K_p$  остаются неизменными.

Таблица 1 - экспериментальные данные по величине максимальных коэффициентов распределения катионов лантана (III) при различных концентрациях хлорид-ионов

Концентрация хлорид-ионов, моль/л	Значения максимальных коэффициентов распределения
0,10	6
0,09	7
0,07	12
0,05	20
0,04	79
0,03	180



0,02	398
0,01	513
0,0092	412
0,0075	205
0*	125

5

\* экспериментальные данные получены для нитратной среды в отсутствии хлорид-ионов

По итогам проведения фотометрического анализа и расчетов коэффициентов распределения катионов лантана (III) между пенной и водной фазами была установлена неэффективность их извлечения в нитратной среде и практически полное подавление их извлечения в присутствии хлорид-ионов концентрацией 0,05 моль/л. При этом при различных концентрациях хлорид-ионов мольное соотношение  $\text{La}(\text{NO}_3)_3:\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{OSO}_3\text{Na}$  было постоянным и составляло 1:3.

После проведения флотации отделенный от пены камерный остаток и разрушенный пенный продукт анализировали на содержание катионов лантана (III). Результаты исследования показали, что коэффициент распределения катионов лантана (III) при концентрации хлорид-ионов 0,01 моль/л достигает не менее 513 при значении pH 8,6.

Таблица 2 - экспериментальные данные по величине коэффициентов распределения катионов лантана (III) при различных концентрациях хлорид-ионов в исследуемом диапазоне значений pH

pH	Коэффициент распределения		
	Хлорид-ионы отсутствуют	Концентрация хлорид-ионов 0,01 моль/л	Концентрация хлорид-ионов 0,05 моль/л
5,2	4,0	5,0	3,0
6,2	11,0	10,0	8,0
7,0	37,0	17,0	11,0
7,8	125,0	55,0	14,0
8,6	87,0	513,0	20,0
9,0	43,0	93,0	11,0
9,6	17,0	28,0	5,0

25

Таким образом, способ позволяет достичь возможности увеличения коэффициентов распределения, а следовательно, и эффективности извлечения катионов лантана (III) из растворов их солей.

#### (57) Формула изобретения

Способ извлечения La (III) из водного раствора нитрата лантана (III), полученного при переработке монацита, включающий ионную флотацию с использованием в качестве собирателя анионного ПАВ - додецилсульфата натрия в мольном соотношении  $\text{La}(\text{NO}_3)_3:\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{OSO}_3\text{Na}=1:3$  в концентрации, соответствующей стехиометрии реакции, отличающийся тем, что монацит подвергают выщелачиванию с образованием водного раствора РЗЭ, который сульфатизируют с получением двойных сульфатов, проводят фильтрацию с образованием твердой фазы, которую отправляют на дальнейшую переработку, и водной фазы, в которую добавляют щелочь и осаждают гидроксиды, с получением водной фазы, которую отправляют на дальнейшую переработку, и твердой фазы, которую растворяют в  $\text{HNO}_3$  с получением упомянутого водного раствора нитрата лантана (III), в который добавляют додецилсульфат натрия для проведения ионной флотации и хлорид натрия до концентрации по хлорид-ионам 0,01 моль/л, полученную смесь перемешивают не менее 15 мин и доводят pH раствора до значения от 7,8 до 8,6, после чего проводят термостатирование при температуре от 20 до 25°C,

45

образовавшуюся пену разрушают 2N серной кислотой с получением пенного продукта, после чего проводят анализ пенной и водной фазы на содержание катионов лантана (III) и рассчитывают коэффициент распределения катионов лантана (III) между водной и пенной фазами, водную фазу отправляют на утилизацию, а пенный продукт  
5 направляют в сушильный шкаф на термическое разложение с получением оксида лантана.

10

15

20

25

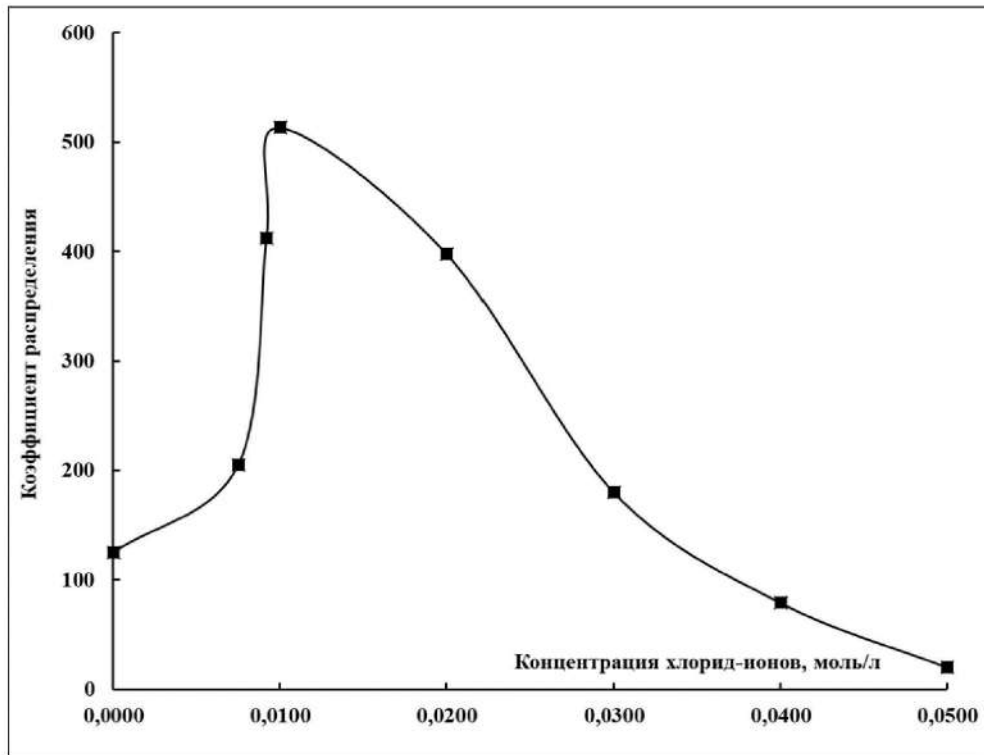
30

35

40

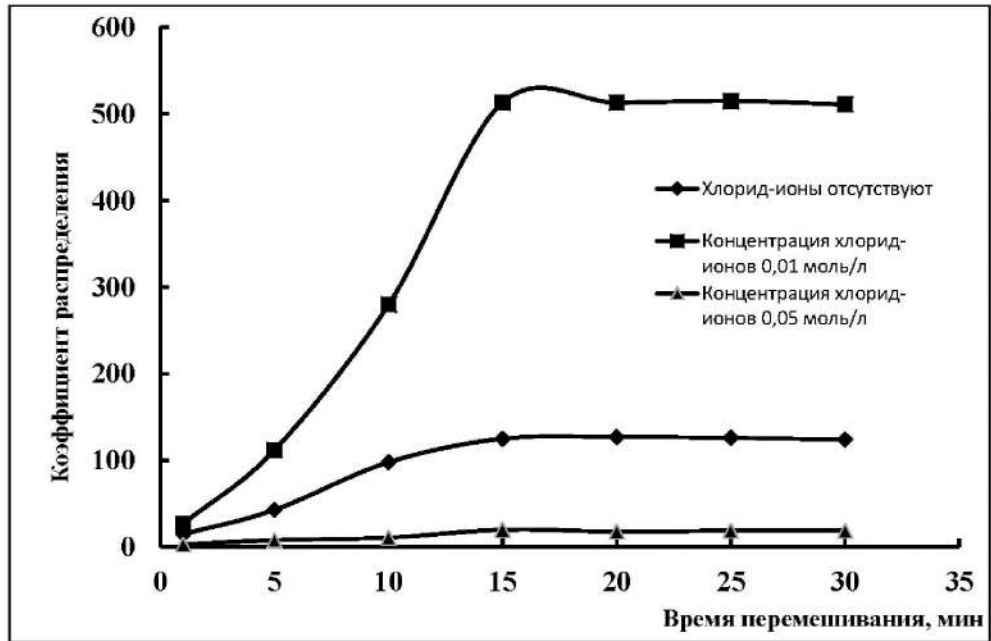
45

1



Фиг. 1

2



Фиг. 2