

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2846618

СПОСОБ СЕЛЕКТИВНОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ СРЕДНЕЙ ГРУППЫ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ИЗ РАСТВОРОВ ПЕРЕРАБОТКИ АПАТИТА

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

Авторы: *Черемисина Ольга Владимировна (RU), Лукьянцева Елена Сергеевна (RU), Сергеев Василий Валерьевич (RU)*

Заявка № 2024137016

Приоритет изобретения 10 декабря 2024 г.

Дата государственной регистрации

в Государственном реестре изобретений

Российской Федерации 10 сентября 2025 г.

Срок действия исключительного права

на изобретение истекает 10 декабря 2044 г.

Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности

Ю.С. Зубов





ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК

C22B 3/24 (2025.05); C01F 17/00 (2025.05); C22B 59/00 (2025.05)

(21)(22) Заявка: 2024137016, 10.12.2024

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
10.12.2024

Дата регистрации:
10.09.2025

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 10.12.2024

(45) Опубликовано: 10.09.2025 Бюл. № 25

Адрес для переписки:

199106, Санкт-Петербург, В.О., 21 линия, 2,
ФГБОУ ВО СПбГУ, Патентно-лицензионный
отдел

(72) Автор(ы):

Черемисина Ольга Владимировна (RU),
Лукьянцева Елена Сергеевна (RU),
Сергеев Василий Валерьевич (RU)

(73) Патентообладатель(и):

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

(56) Список документов, цитированных в отчете

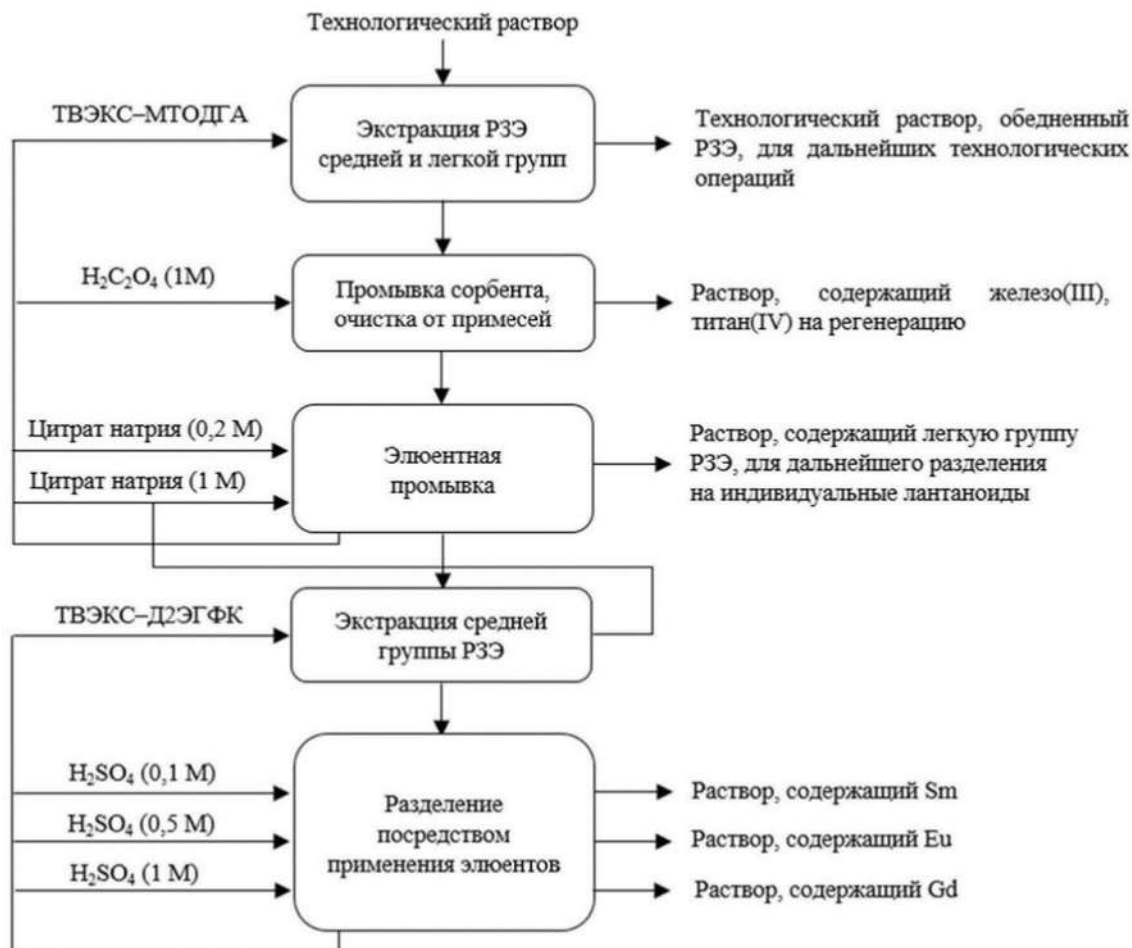
о поиске: RU 2752770 C1, 03.08.2021. RU
2640479 C2, 09.01.2018. RU 2596245 C1,
10.09.2016. ЕА 40373 В1, 25.05.2022. CN
106119541 А, 16.11.2016. Наука и научный
потенциал - Основа устойчивого
инновационного развития общества: Сборник
статей по итогам Международной научно-
практической конференции, Стерлитамак,
АМИ, 03.11.2022, сс.119-122. Химия и
химическое (см. прод.)

(54) СПОСОБ СЕЛЕКТИВНОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ СРЕДНЕЙ ГРУППЫ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ
ЭЛЕМЕНТОВ ИЗ РАСТВОРОВ ПЕРЕРАБОТКИ АПАТИТА

(57) Реферат:

Изобретение относится к технологии
извлечения и разделения редкоземельных
элементов (РЗЭ) из производственных растворов
сернокислотной переработки апатитового
концентрата с использованием твёрдых
экстрагентов импрегнированного типа.
Изобретение позволяет получить индивидуальные
соединения металлов средней группы РЗЭ при
извлечении из фосфорнокислых растворов за счёт
добавления ионной жидкости и подбора

экстрагентов, образующих прочные комплексы
с этими элементами, а также за счёт выбранных
оптимальных параметров ведения процесса,
включающих соотношение фаз экстрагента и
раствора. Техническим результатом является
селективное извлечение средней группы РЗЭ со
степенью извлечения не менее 90% и получение
индивидуальных растворов самария, европия и
гадолиния. 7 ил., 4 табл., 3 пр.



Фиг. 1

(56) (продолжение):

образование XXI века: сборник материалов VI Всероссийской студенческой конференции с международным участием, посвященной 310-летию со дня рождения М.В. Ломоносова. СПб.: Изд-во РГПУ им. А.И. Герцена, 2021, сс.81-82.

FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC

C22B 3/24 (2025.05); C01F 17/00 (2025.05); C22B 59/00 (2025.05)(21)(22) Application: **2024137016, 10.12.2024**(24) Effective date for property rights:
10.12.2024Registration date:
10.09.2025

Priority:

(22) Date of filing: **10.12.2024**(45) Date of publication: **10.09.2025 Bull. № 25**

Mail address:

**199106, Sankt-Peterburg, V.O., 21 liniya, 2, FGBOU
VO SPGU, Patentno-litsenzionnyj otдел**

(72) Inventor(s):

**Cheremisina Olga Vladimirovna (RU),
Lukiantseva Elena Sergeevna (RU),
Sergeev Vasilii Valerevich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**federalnoe gosudarstvennoe biudzhethnoe
obrazovatelnoe uchrezhdenie vysshego
obrazovaniia «Sankt-Peterburgskii gornyi
universitet imperatritsy Ekateriny II» (RU)**(54) **METHOD FOR SELECTIVE EXTRACTION OF MIDDLE GROUP OF RARE-EARTH ELEMENTS FROM APATITE PROCESSING SOLUTIONS**

(57) Abstract:

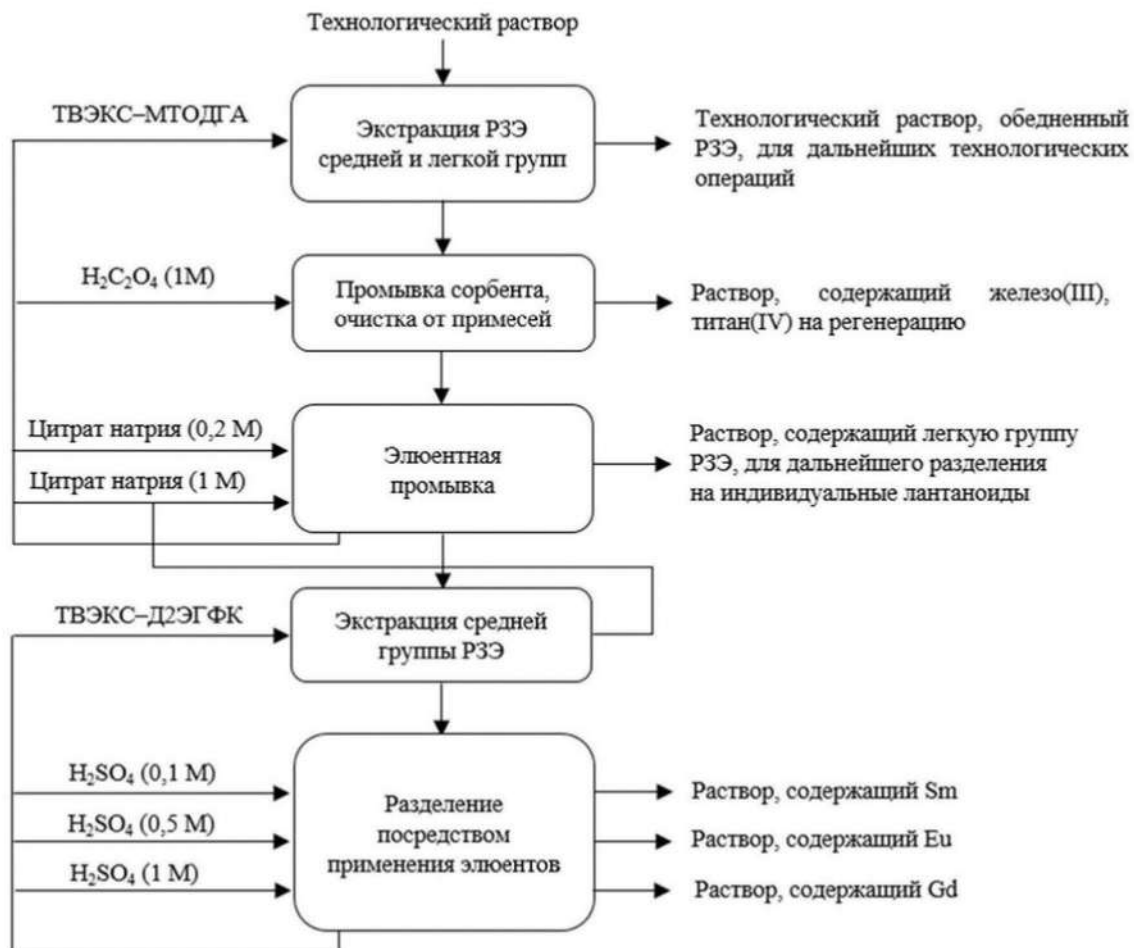
FIELD: performing operations.

SUBSTANCE: invention relates to the technology of extracting and separating rare-earth elements from process solutions of sulphuric acid treatment of apatite concentrate using impregnated solid extractants. Invention makes it possible to obtain individual compounds of the middle group of rare-earth elements during extraction from phosphoric acid solutions by adding an ionic liquid and selecting extractants which

form strong complexes with these elements, as well as due to selected optimal parameters of process, including ratio of phases of extractant and solution.

EFFECT: selective extraction of the middle group of rare-earth elements with a degree of extraction of not less than 90 % and obtaining individual solutions of samarium, europium and gadolinium.

1 cl, 7 dwg, 4 tbl, 3 ex



Фиг. 1

Изобретение относится к технологии извлечения и разделения редкоземельных элементов (РЗЭ) из производственных растворов сернокислотной переработки апатитового концентрата с использованием твёрдых экстрагентов импрегнированного типа.

Известен способ извлечения редкоземельных элементов(+3) из кислых водных растворов, содержащих другие металлы и ионы (патент RU №2748007, опубл. 18.05.2021). Извлечение РЗЭ осуществляется методом жидкостной экстракции из сильнокислых растворов с концентрацией от 0,1 до 2 М H_2SO_4 . В качестве экстрагента используется раствор гидразидов α -разветвленных третичных карбоновых кислот. Последующая очистка экстракта производится водой или 0,1 М раствором серной кислоты, а реэкстракция - растворами хлороводородной. Отмечается высокая степень и селективность извлечения РЗЭ при pH, равном и меньше 0, отсутствие взаимодействия экстрагента с примесями, такими как железо(III), а также его устойчивость к гидролизу и окислению.

Недостатком способа является использование экстрагента в присутствии углеводородных разбавителей, отличающихся воспламеняемостью и испаряемостью и способных образовывать пожаровзрывоопасные смеси.

Известен способ отделения америция и кюрия от тяжелых редкоземельных элементов (патент JP №3889322, опубл. 07.03.2007). Селективное извлечение редкоземельных и радиоактивных элементов осуществляется из азотнокислых растворов выщелачивания радиоактивных отходов. Извлечение проводят с помощью твёрдого экстрагента, импрегнированного ди-2-этилгексилфосфорной кислотой, с последующим элюированием HNO_3 концентрацией от 1 М до 6 М. Выявлено, что при снижении концентрации азотной кислоты с 1 до 0,1 М происходит резкое увеличение коэффициентов распределения элементов.

К недостаткам способа относятся низкие показатели извлечения и разделения смежных пар РЗЭ в условиях повышенной кислотности.

Известен способ разделения редкоземельных элементов экстракцией (патент RU №2596245, опубл. 10.09.2016). Выделение из азотнокислых растворов проводится при помощи трибутилфосфата с получением гидроксидов РЗЭ.

Недостатком способа является проведение экстракции в присутствии высаливателя, добавление которого приводит к изменению состава исходных азотнокислых растворов, что существенно затрудняет их дальнейшее использование в производстве минеральных удобрений.

Известен способ экологически чистого извлечения европия(III) с использованием ионной жидкости фосфония методом составления центрального композиционного плана (Асадоллазаде М. и др. Optimization of Green Technique Develop for Europium (III) Extraction by using Phosphonium Ionic Liquid and Central Composite Design Approach // International Journal of Engineering. - 2021. - Т. 34. - № 2. - С. 508-516). Получение и селективное отделение ионов Gd(III) от Sm(III) в азотнокислом растворе проводится методом экстракции фосфорорганическими экстрагентами: трибутилфосфатом, Суанех 272 и Д2ЭГФК. При pH исходного раствора, равном 2,3, и соотношении фаз, равном 0,8, извлекается 97,1% ионов гадолиния, а добавление ионной жидкости приводит к увеличению коэффициента разделения до 8,47.

Недостатком способа являются существенные потери экстрагента ввиду высокой растворимости трибутилфосфата в водной фазе и сложность поддержания необходимого состава органической фазы для стабильного разделения металлов.

Известен способ извлечения редкоземельных металлов (РЗМ) при переработке

апатитового концентрата (патент RU № 2752770, опубл. 03.08.2021), принятый за прототип, РЗЭ извлекают экстракционным методом с использованием твёрдого экстрагента, импрегнированного ди-2-этилгексилфосфорной кислотой, при соотношении фаз Т:Ж от 1:5 до 1:25, скорости перемешивания от 60 до 90 кач/мин, времени контакта фаз от 5 до 60 мин и температуре от 298 до 330°C. Через экстракт, очищенный от примесей железа и титана с помощью щавелевой кислоты, пропускают раствор серной кислоты с поэтапным получением индивидуальных соединений диспрозия, эрбия и иттербия.

Недостатком способа является неэффективность ди-2-этилгексилфосфорной кислоты для извлечения средней и лёгкой групп РЗЭ.

Техническим результатом является селективное извлечение средней группы РЗЭ со степенью извлечения не менее 90% и получение индивидуальных растворов самария, европия и гадолиния.

Технический результат достигается тем, что в качестве упомянутого ТВЭКС используют пористый инертный носитель на основе полистирольной матрицы, импрегнированный N,N-диоктиламидом дигликолевой кислотой (МТОДГА) и для повышения эффективности экстракции пропитанный добавкой в виде ионной жидкости 1-бутил-3-метилимидазолий бис[(трифторметил)сульфонил]имид, ТВЭКС-МТОДГА после экстракции отделяют от водной фазы, помещают в сорбционную колонку и после очистки от железа и титана элюируют сначала раствором цитрата натрия концентрацией 0,2 М с получением раствора, содержащего лёгкую группу РЗЭ, которую отправляют на стадию разделения, а затем раствором цитрата натрия концентрацией 1 М с получением раствора, содержащего среднюю группу РЗЭ, регенерированный ТВЭКС-МТОДГА возвращают на стадию экстракции, а раствор, содержащий среднюю группу РЗЭ, смешивают в конических колбах в соотношении Т:Ж = 1:5 с твёрдым экстрагентом, импрегнированным ди-2-этилгексилфосфорной кислотой (ТВЭКС-Д2ЭГФК), и помещают в термостатируемый перемешиватель, в результате разделения получают раствор без РЗЭ, возвращаемый в цикл, и экстракт ТВЭКС-Д2ЭГФК, который помещают в сорбционную колонку, через которую последовательно пропускают растворы серной кислоты различной концентрации, сперва раствором с концентрацией 0,1 М выделяют самарий, затем раствором с концентрацией 0,5 М выделяют европий, и раствором с концентрацией 1 М выделяют гадолиний, после этого растворы осаждают с получением карбонатов индивидуальных компонентов, а промытый экстрагент возвращают в цикл.

Способ поясняется следующими фигурами:

фиг. 1 – схема получения редкоземельных элементов средней группы;

фиг. 2 – график зависимости степени извлечения РЗЭ от соотношения массы экстрагента и объёма раствора;

фиг. 3 – график зависимости степени извлечения РЗЭ от времени при различных скоростях перемешивания;

фиг. 4 – график зависимости степени извлечения РЗЭ от времени при различных температурах;

фиг. 5 – график зависимости коэффициентов разделения средней группы РЗЭ от соотношения массы экстрагента и объёма раствора;

фиг. 6 – изотермы экстракции РЗЭ;

фиг. 7 – график зависимости концентрации РЗЭ в элюате от объёма элюата.

Способ осуществляют следующим образом. Технологический раствор фосфорной кислоты, полученный в ходе сернокислотной переработки апатита и содержащий

лантаноиды в количестве от 0,07 до 0,1%, направляют на стадию твердофазной экстракции (фиг. 1). В качестве материалов, обеспечивающих процесс твердофазной экстракции, используют пористые инертные носители на основе полистирольной матрицы, импрегнированные N,N-диоктиламидом дигликолевой кислоты и ди-2-этилгексилфосфорной кислотой и представляющие собой сферические непрозрачные гранулы белого цвета. Массовая доля рабочей фракции не менее 97%, размер гранул рабочей фракции от 0,25 до 2,5 мм, механическая прочность не менее 96%. В качестве добавки для повышения эффективности экстракции применяют ионную жидкость 1-бутил-3-метилимидазолий бис[(трифторметил)сульфонил]имид.

Конические колбы со смесью технологического раствора и твёрдого экстрагента, импрегнированного N,N-диоктиламидом дигликолевой кислоты (ТВЭКС–МТОДГА) и пропитанного ионной жидкостью, помещают в термостатируемый перемешиватель. Экстракцию проводят при скорости перемешивания от 60 до 90 кач/мин, температуре от 25 до 60°C, соотношении фаз Т:Ж от 1:5 до 1:25 и времени контакта фаз от 5 до 60 мин.

После экстракции ТВЭКС–МТОДГА отделяют через сито для сорбционных процессов от водной фазы, которую возвращают в цикл для дальнейших технологических операций. Затем ТВЭКС–МТОДГА помещают в сорбционную колонку, через которую пропускают 1М-ный раствор щавелевой кислоты для очистки от примесей железа(III) и титана(IV) с получением раствора, содержащего извлечённые железо и титан, и очищенного ТВЭКС–МТОДГА. Раствор направляют на регенерацию, а ТВЭКС–МТОДГА в колонке элюируют сначала раствором цитрата натрия концентрацией 0,2 М с получением раствора, содержащего лёгкую группу РЗЭ, а затем раствором цитрата натрия концентрацией 1 М с получением раствора, содержащего среднюю группу РЗЭ. Лёгкую группу отправляют на стадию разделения, а регенерированный ТВЭКС–МТОДГА возвращают на стадию экстракции.

Раствор, содержащий среднюю группу РЗЭ, смешивают в конических колбах в соотношении Т:Ж = 1:5 с твёрдым экстрагентом, импрегнированным ди-2-этилгексилфосфорной кислотой (ТВЭКС–Д2ЭГФК), и помещают в термостатируемый перемешиватель для разделения. В результате разделения получают раствор без РЗЭ, возвращаемый в цикл, и экстракт ТВЭКС–Д2ЭГФК, который помещают в сорбционную колонку.

Через колонку с ТВЭКС–Д2ЭГФК последовательно пропускают растворы серной кислоты различной концентрации: сперва раствором с концентрацией 0,1 М выделяют самарий, затем раствором с концентрацией 0,5 М выделяют европий и, наконец, раствором с концентрацией 1 М выделяют гадолиний. Растворы разделенных РЗЭ осаждают с получением карбонатов индивидуальных компонентов, а промытый экстрагент возвращают в цикл.

Способ поясняется следующими примерами.

Пример 1. В качестве раствора для получения РЗЭ используют технологический раствор фосфорной кислоты, получаемый в результате переработки апатита при производстве фосфорных удобрений и содержащий 0,08% лантаноидов.

Для выбора экстрагента проводится сравнительная характеристика твёрдых экстрагентов, импрегнированных N,N,N'-тетра-н-октиламидом дигликолевой кислоты (ТВЭКС–ТОДГА), N,N-диоктиламидом дигликолевой кислоты (ТВЭКС–МТОДГА) и ди-2-этилгексилфосфорной кислотой (ТВЭКС–Д2ЭГФК) по отдельности и в составе смеси, а также в присутствии ионной жидкости (ИЖ) 1-бутил-3-метилимидазолий бис[(трифторметил)сульфонил]имид (таблица 1). Присутствие ионной жидкости значительно

повышает распределение РЗЭ в органическую фазу ввиду повышения гидрофобности и высаливающего действия, однако уменьшает селективность, при этом наилучшее разделение показывает Д2ЭГФК. Так, первичное извлечение целесообразно осуществлять с помощью ТВЭКС-МТОДГА в присутствии ионной жидкости, а

дальнейшее разделение - с помощью Д2ЭГФК.

Таблица 1 – Сравнительная характеристика экстрагентов

	ТОДГА	МТОДГА	ТОДГА +ИЖ	МТОДГА +ИЖ	ТОДГА+ МТОДГА+ИЖ	Д2ЭГФК
Коэффициент распределения Nd	<0,1	<0,1	7,6	16,2	6,9	<0,1
Коэффициент разделения Y/Nd	>47	>8	1,4	3,2	0,2	>196

Пример 2. ТВЭКС–МТОДГА, пропитанный ионной жидкостью, смешивают с исходным раствором производственной фосфорной кислоты, содержащим 0,08% лантаноидов. Контакт фаз в статическом режиме осуществляется в термостатируемом перемешивающем устройстве Shaking Incubator 3032, оснащённом регуляторами температуры и скорости перемешивания. При уменьшении соотношении фаз Т:Ж от 1:25 до 1:5 наблюдается повышение степени извлечения РЗМ от 42 до 93% (фиг. 2). Скорость возвратно-поступательного перемешивания не оказывает существенного влияния на степень извлечения (фиг. 3), а повышение температуры влечёт её снижение (фиг. 4). Равновесие достигается за час вне зависимости от скорости перемешивания и температуры.

После экстракции твердый материал отделяют от водной фазы при помощи сита для сорбционных процессов и, поместив в сорбционную колонку, промывают щавелевой кислотой концентрацией 1 М для очистки от примесей железа(III) и титана(IV) и раствором цитрата натрия для выделения извлечённых РЗЭ (таблица 2). Промывку проводят в динамическом режиме со скоростью 0,5 об/мин через колонку диаметром 1 см. Степень извлечения примесных компонентов в сумме составляет менее 10%. Промытый ТВЭКС возвращают в цикл для повторного использования.

Таблица 2 – Очистка ТВЭКС-МТОДГА и выделение РЗЭ на стадии элюирования растворами щавелевой кислоты и цитрата натрия

Промывочный раствор	Содержащиеся в элюате РЗЭ и примеси	Содержащиеся в экстракте ТВЭКС-МТОДГА РЗЭ и примеси
-		Gd, Eu, Sm, Nd, Pr, Ce, Fe, Ti
1М щавелевая кислота	Fe, Ti	Gd, Eu, Sm, Nd, Pr, Ce
0,2М цитрат натрия	Nd, Pr, Ce	Gd, Eu, Sm
1М цитрат натрия	Gd, Eu, Sm	

Пример 3. Раствор, содержащий среднюю группу РЗЭ, смешивают с ТВЭКС-Д2ЭГФК и проводят экстракцию в течение 60 мин при температуре 25°C и скорости перемешивания 75 кач/мин. Для достижения наиболее высоких коэффициентов разделения элементов соотношение фаз m/V принимают равным 1:5 (фиг. 5).

Изотермы экстракционного извлечения средней группы РЗЭ представлены на фиг. 6. На основании полученных изотерм рассчитаны показатели экстракции РЗЭ, приведённые в таблице 3.

Таблица 3 – Коэффициенты разделения средней группы

Пара металлов	β
Gd/Eu	1,73
Gd/Sm	16,68
Eu/Sm	9,66

Полученный экстракт помещают в колонку диаметром 1 см и последовательно промывают серной кислотой различных концентраций в динамическом режиме при скорости пропускания 0,3 об/мин до полной регенерации ТВЭКС-Д2ЭГФК (таблица 4). При этом самарий выделяют раствором с концентрацией 0,1 М, европий — раствором с концентрацией 0,5 М, а гадолиний — раствором с концентрацией 1 М. Степень извлечения металлов составляет 92, 91 и 94% соответственно. Промытый ТВЭКС направляют на повторное использование, РЗЭ осаждают с получением карбонатов.

Таблица 4 – Выделение РЗЭ на стадии элюирования растворами серной кислоты

Промывочный раствор	Содержащиеся в элюате РЗЭ	Содержащиеся в экстракте ТВЭКС-Д2ЭГФК РЗЭ
-		Sm, Eu, Gd
0,1М серная кислота	Sm	Eu, Gd
0,5М серная кислота	Eu	Gd
1М серная кислота	Gd	

Полученные значения ёмкости до промывки и после повторного насыщения не изменяются, что свидетельствует о полной регенерации и незначительных потерях активного вещества при повторном использовании ТВЭКС (фиг. 5).

Способ позволяет получить индивидуальные соединения металлов средней группы редкоземельных элементов при извлечении из фосфорнокислых растворов за счёт добавления ионной жидкости и подбора экстрагентов, образующих прочные комплексы с этими элементами, а также за счёт выбранных оптимальных параметров ведения процесса, включающих соотношение фаз экстрагента и раствора.

(57) Формула изобретения

Способ селективного извлечения средней группы редкоземельных элементов из растворов переработки апатита, включающий экстракционное выделение редкоземельных элементов (РЗЭ) из технологического раствора твёрдым экстрагентом (ТВЭКС) при соотношении фаз Т:Ж от 1:5 до 1:25, скорости перемешивания от 60 до 90 кач/мин, времени контакта фаз от 5 до 60 мин и температуре от 25 до 60°C, после которого проводят промывку экстрагента щавелевой кислотой концентрацией 1 М с получением очищенного экстракта и раствора железа и титана, направляемого на регенерацию для повторного использования, отличающийся тем, что в качестве упомянутого ТВЭКС используют пористый инертный носитель на основе полистирольной матрицы, импрегнированный N,N-диоктиламидом дигликолевой кислотой (МТОДГА) и для повышения эффективности экстракции пропитанный добавкой в виде ионной жидкости 1-бутил-3-метилимидазолий бис[(трифторметил)сульфонил]имид, ТВЭКС-МТОДГА после экстракции отделяют от водной фазы, помещают в сорбционную колонку и после очистки от железа и титана элюируют сначала раствором цитрата натрия концентрацией 0,2 М с получением раствора, содержащего лёгкую группу РЗЭ, которую отправляют на стадию разделения, а затем раствором цитрата натрия концентрацией 1 М с получением раствора, содержащего среднюю группу РЗЭ, регенерированный ТВЭКС-МТОДГА возвращают на стадию экстракции, а раствор, содержащий среднюю группу РЗЭ, смешивают в конических колбах в соотношении Т:Ж = 1:5 с твёрдым экстрагентом, импрегнированным ди-2-этилгексилфосфорной кислотой (ТВЭКС-Д2ЭГФК), и помещают в термостатируемый перемешиватель, в результате разделения получают раствор без РЗЭ, возвращаемый в цикл, и экстракт ТВЭКС-Д2ЭГФК, который помещают в сорбционную колонку, через которую последовательно пропускают растворы серной кислоты различной

концентрации, сперва раствором с концентрацией 0,1 М выделяют самарий, затем раствором с концентрацией 0,5 М выделяют европий и раствором с концентрацией 1 М выделяют гадолиний, после этого растворы осаждают с получением карбонатов индивидуальных компонентов, а промытый экстрагент возвращают в цикл.

5

10

15

20

25

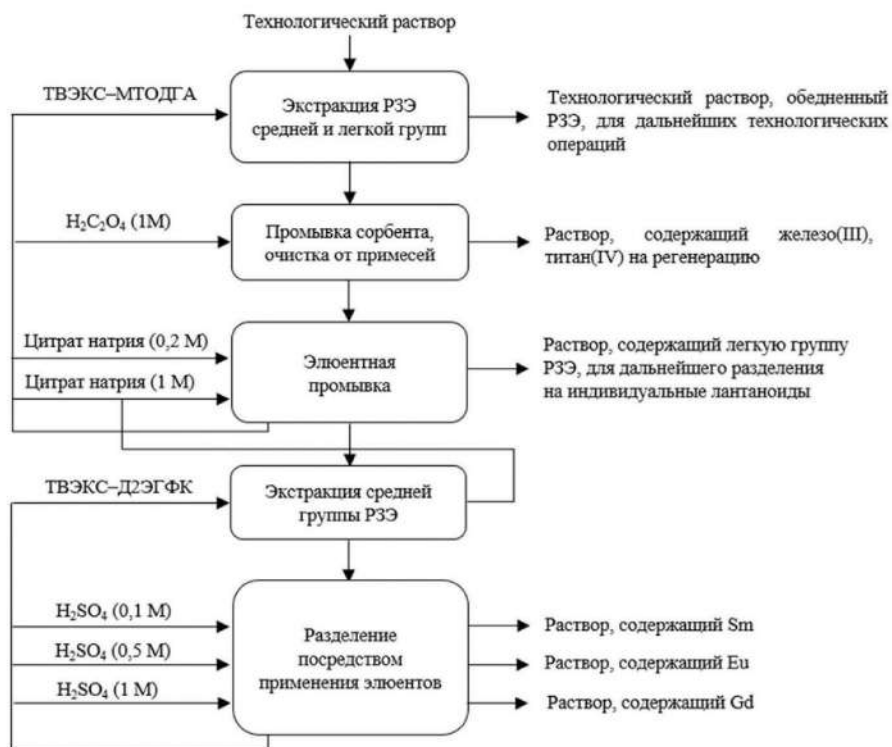
30

35

40

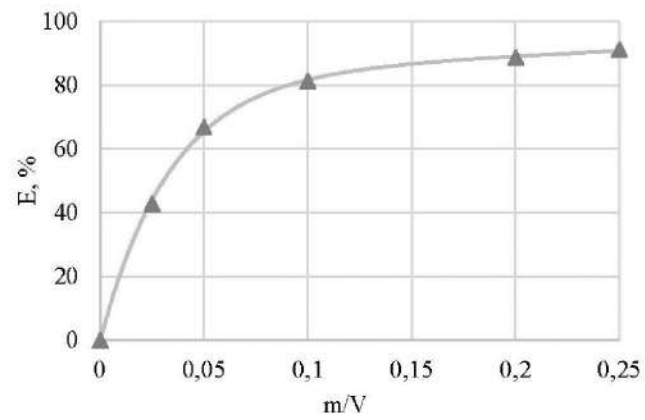
45

1

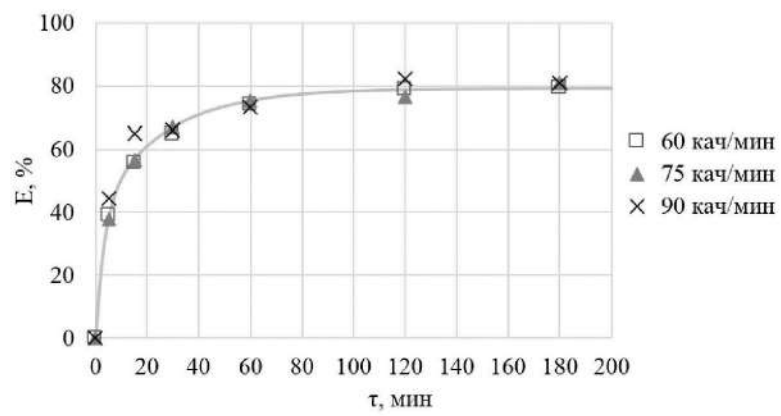


Фиг. 1

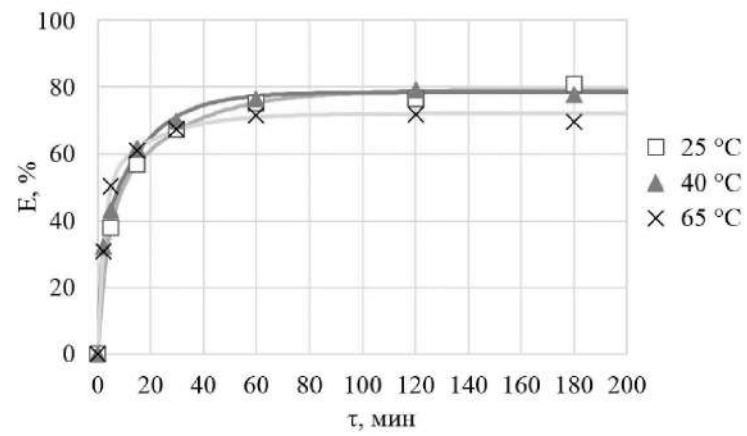
2



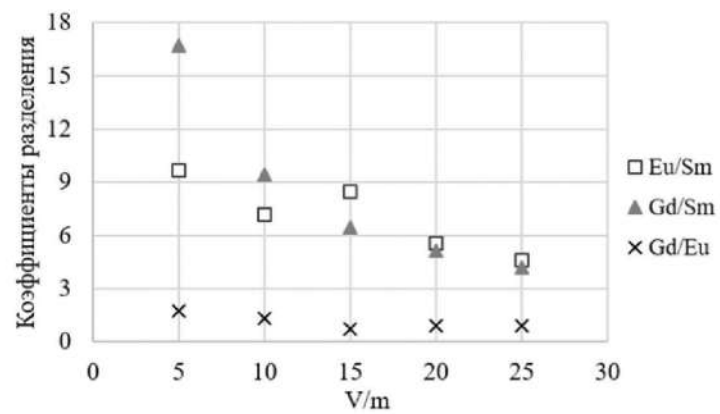
Фиг. 2



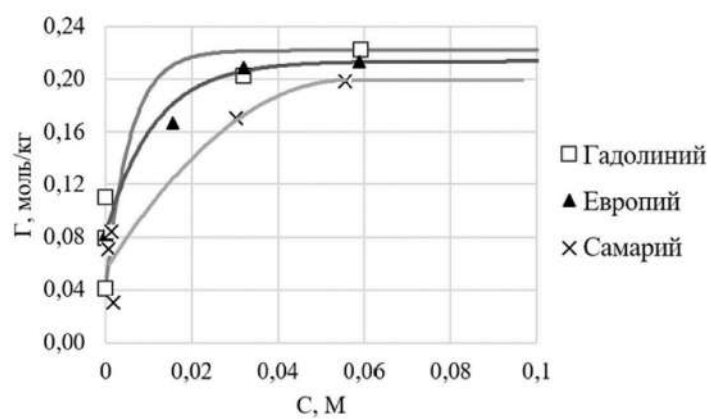
Фиг. 3



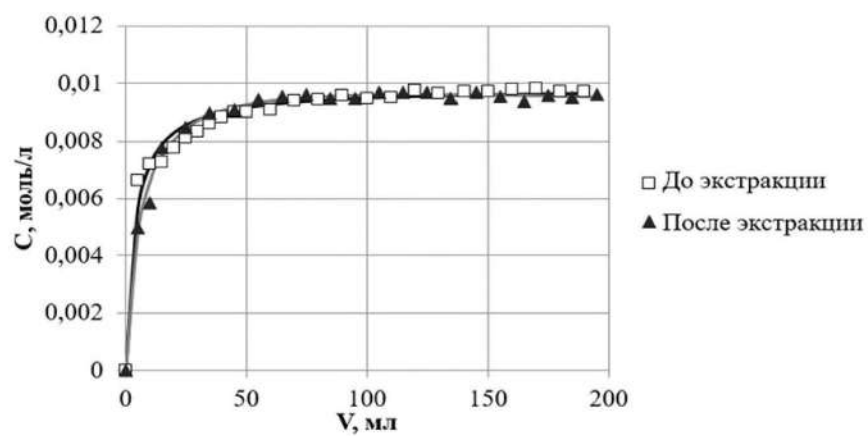
Фиг. 4



Фиг. 5



Фиг. 6



Фиг. 7