

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ(12) **ЗАЯВКА НА ИЗОБРЕТЕНИЕ**

(21)(22) Заявка: 2012103993/02, 06.07.2010

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
07.07.2009 US 61/223,491

(43) Дата публикации заявки: 20.08.2013 Бюл. № 23

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на
национальной фазе: 07.02.2012(86) Заявка РСТ:
US 2010/041032 (06.07.2010)(87) Публикация заявки РСТ:
WO 2011/005736 (13.01.2011)

Адрес для переписки:

129090, Москва, ул. Б. Спасская, 25, стр.3, ООО
"Юридическая фирма Городиский и Партнеры"

(71) Заявитель(и):

САЙТЕК ТЕКНОЛОДЖИ КОРП. (US)

(72) Автор(ы):

БЕДНАРСКИ Трой (US),
КОКАЛИЯ Вьолина (US),
СОДЕРСТРОМ Мэттью (US),
КАМЕНЕЦКИЙ Эдуардо (US),
КАМЕРОН Эндрю (US),
ХАРРИС Дуг (US)(54) **СПОСОБЫ ИЗВЛЕЧЕНИЯ МЕТАЛЛОВ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ**

(57) Формула изобретения

1. Способ извлечения молибдена из кислотного водного раствора, содержащего молибден, включающий:

а) приведение в контакт кислотного водного раствора с раствором органической фазы в смесителе, где раствор органической фазы содержит фосфиновую кислоту, с экстрагированием тем самым, по меньшей мере, части молибдена из водной фазы в органическую фазу;

б) приведение в контакт органической фазы с извлекающим раствором в водной фазе, имеющим рН от 5 до 11, причем указанный извлекающий раствор в водной фазе содержит неорганическое соединение, выбранное из группы, состоящей из: аммиака, гидроксида аммония, солей аммония, гидроксида натрия, солей натрия, молибдена и их сочетаний, с извлечением тем самым, по меньшей мере, части молибдена из органической фазы в извлекающий раствор в водной фазе, при условии, что, когда неорганическое соединение представляет собой NH_4OH , концентрация свободного аммиака составляет от 0,01 мМ до $\leq 1,0 \text{ M}$; и

с) выделение молибдена из извлекающего раствора водной фазы, с извлечением тем самым молибдена.

2. Способ по п.1, в котором раствор органической фазы дополнительно содержит модификатор, выбранный из, по меньшей мере, одного члена группы, состоящей из солей фосфония, солей аммония, и соединений, содержащих функциональную группу,

выбранную из группы, состоящей из C₈-C₂₄ спиртов, сложных ароматических эфиров, сложных алифатических эфиров, фосфатов, фосфиноксидов и их сочетаний.

3. Способ по п.1, где стадия (а) дополнительно включает рециклирование от 5 до 100% раствора органической фазы, содержащего молибден, и приведение в контакт органической фазы с кислотным водным раствором, содержащим молибден, что тем самым увеличивает или поддерживает концентрацию молибдена в органической фазе.

4. Способ по п.3, в котором стадия рециклирования включает осуществление течения раствора водной фазы в контакте с раствором органической фазы, где металлургическое отношение органической фазы к водной фазе (О/А) составляет от 0,001 до 0,20, и установление в смесителе значения О/А от 0,5 до 2,0.

5. Способ по п.3, в котором стадия рециклирования осуществляется до тех пор, пока концентрация молибдена в растворе органической фазы не составит, по меньшей мере, от 0,3 до 25 г/л.

6. Способ по любому из пп.1-3, дополнительно включающий одну или несколько стадий скруббинга, осуществляемых посредством приведения в контакт, по меньшей мере, части раствора органической фазы, нагруженной молибденом, с раствором минеральной кислоты, что тем самым удаляет любые примеси из раствора органической фазы.

7. Способ по любому из пп.1-3, дополнительно включающий вторую стадию рециклирования, включающую рециклирование от 5 до 100% извлекающего раствора в водной фазе, содержащего молибден, со стадии (b) и приведение в контакт извлекающего раствора в водной фазе с раствором органической фазы, содержащим молибден, что тем самым увеличивает или поддерживает концентрацию молибдена в извлекающем растворе в водной фазе.

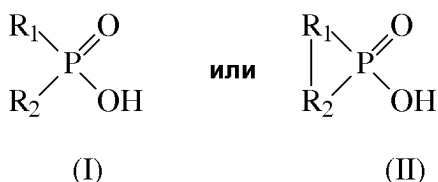
8. Способ по п.1, в котором вторая стадия рециклирования включает осуществление течения извлекающего раствора водной фазы в контакте с раствором органической фазы, содержащим молибден, где металлургическое отношение органической фазы к водной фазе (О/А) составляет от 1 до 1000, и установление в смесителе значение О/А от 0,5 до 10.

9. Способ по п.7, в котором вторая стадия рециклирования осуществляется до тех пор, пока концентрация молибдена в извлекающем растворе водной фазы не составит, по меньшей мере, от 5,0 до 200 г/л.

10. Способ по п.1, в котором концентрация молибдена, поступающего на стадию экстракции, находится в стационарном состоянии по отношению к концентрации молибдена, покидающего стадию извлечения.

11. Способ по п.1, в котором кислотный водный раствор, содержащий молибден, выбирают из, по меньшей мере, одного члена группы, состоящей из рафината из процесса экстракции меди; скрубберной жидкости, полученной при операциях кислотных установок/плавления; и выщелачивающих растворов, полученных из источника, выбранного из, по меньшей мере, одного члена группы, состоящей из: продуктов операции экстракции растворителями, осадков на фильтрах, молибденовых оксидных руд, продуктов переработки топочной пыли, продуктов переработки отработанных катализаторов и отходов смазочных материалов.

12. Способ по п.1, в котором фосфиновую кислоту выбирают из соединения, представленного формулой



где каждый из R_1 и R_2 независимо выбирают из C_1 - C_{30} алкильных, C_3 - C_{30} циклоалкильных, C_3 - C_{30} алкоксиалкильных, C_4 - C_{30} алкилцикло, C_7 - C_{30} алкиларильных, C_7 - C_{30} аралкильных и C_8 - C_{30} циклоалкиларильных радикалов, которые являются необязательно замещенными.

13. Способ по п.1, в котором концентрация фосфиновой кислоты в органической фазе составляет от 0,01 до 1,5 моль/л.

14. Способ по п.1, в котором соли аммония и натрия выбирают из группы, состоящей из: карбоната, бикарбоната, сульфата, фосфата, хлорида и их сочетаний.

15. Способ по п.1, в котором стадия разделения (с) осуществляется с помощью способа, выбранного из: выпаривания; подкисления; электроэкстракции, кристаллизации, добавления органических растворителей, precipitation и их сочетаний.

16. Способ по любому из пп.1-3, дополнительно включающий извлечение второго металла из раствора органической фазы с помощью второго извлекающего раствора в водной фазе, содержащего соединение, которое является специфичным для извлечения второго металла.

17. Способ по п.16, в котором металл представляет собой уран и где соединение во втором извлекающем растворе в водной фазе выбирают из группы, состоящей из: 1-гидроксиэтан-1,1-дифосфиновой кислоты; карбоната натрия; карбоната аммония; щавелевой кислоты; фосфорной кислоты и их сочетаний.

18. Способ по любому из пп.1-3, дополнительно включающий рециклирование раствора органической фазы после извлечения на стадию (а).

19. Способ по п.2, где модификатор выбран из группы, состоящей из тридеканола, 2,2,4-триметил-1,3-пентандиол диизобутирата, трибутилфосфата, триалкилфосфиноксида и их сочетаний.

20. Способ по п.3, где процент органической фазы, содержащей молибден, которая подвергается воздействию стадии рециклирования, составляет от 80 до 99,9%.

21. Способ по п.3, в котором стадия рециклирования является непрерывной.

22. Способ по п.9, где концентрация молибдена в извлекающем растворе в водной фазе составляет, по меньшей мере, от 30 до 80 г/л.

23. Способ по п.12, где R_1 и R_2 независимо выбирают из C_4 - C_{12} -алкильных групп.

24. Способ по п.12, где фосфиновую кислоту выбирают из группы, состоящей из диметилфосфиновой кислоты; диэтилфосфиновой кислоты; ди-н-пропилфосфиновой кислоты; диизопропилфосфиновой кислоты; ди-н-бутилфосфиновой кислоты; диизобутилфосфиновой кислоты; ди-н-пентилфосфиновой кислоты; ди-н-гексилфосфиновой кислоты; ди-н-гептилфосфиновой кислоты; ди-н-октилфосфиновой кислоты; ди-н-нонилфосфиновой кислоты; ди-н-децилфосфиновой кислоты; ди-н-додецилфосфиновой кислоты; ди-н-тетрадецилфосфиновой кислоты; ди-н-гексадецилфосфиновой кислоты; ди-н-эйкозилфосфиновой кислоты; ди-норборнилфосфиновой кислоты; бис(2,4,4-триметилпентил)фосфиновой кислоты; (2,4,4-триметилпентил)циклогексилфосфиновой кислоты; (2,4,4-триметилпентил)октилфосфиновой кислоты; (2,4,4-триметилпентил)(1,1,3,3-тетраметилбутил)фосфиновой кислоты; (1,1,3,3-тетраметилбутил)(2-этилгексил)фосфиновой кислоты; (2,4,4-триметилпентил)(2-этилгексил)фосфиновой кислоты; (2,4,4-триметилпентил)(1-метил-1-этилпентил)фосфиновой кислоты; (1-метил-1-этилпентил)(2-этилгексил)фосфиновой кислоты; дициклопентилфосфиновой кислоты; дициклогексилфосфиновой кислоты; дициклооктилфосфиновой кислоты; (циклогексил,н-бутил)фосфиновой кислоты; (циклопентил,н-додецил)фосфиновой кислоты; простого циклооктилового эфира фосфиновой кислоты; 2,4,6-триизопропил-1,3,5-диоксофосфоринана, (5-гидрокси,5-оксид)фосфиновой кислоты; (циклогексил,фенил)фосфиновой кислоты; циклопентил-

п-толилфосфиновой кислоты; циклооктил-п-хлорфенилфосфиновой кислоты; дифенилфосфиновой кислоты; ди-о-толилфосфиновой кислоты; ди-м-толилфосфиновой кислоты; ди-п-толилфосфиновой кислоты; бис(2,3-диметилфенил)фосфиновой кислоты; бис(2,4-диметилфенил)фосфиновой кислоты; бис(2,5-диметилфенил)фосфиновой кислоты; бис(2,6-диметилфенил)фосфиновой кислоты; бис(3,4-диметилфенил)фосфиновой кислоты; бис(3,5-диметилфенил)фосфиновой кислоты; ди-(п-этилфенил)фосфиновой кислоты; ди-(п-октилфенил)фосфиновой кислоты; (этилфенил,н-бутилфенил)фосфиновой кислоты; (н-октилфенил,н-гексадецилфенил)фосфиновой кислоты; этил-о-толилфосфиновой кислоты; н-октил-п-толилфосфиновой кислоты; бис(о-хлорфенил)фосфиновой кислоты; бис(м-хлорфенилфосфиновой кислоты/бис (п-хлорфенил)фосфиновой кислоты; метил-о-хлорфенилфосфиновой кислоты; н-пропил-п-хлорфенилфосфиновой кислоты, н-додецил-п-хлорфенилфосфиновой кислоты; дибензилфосфиновой кислоты; метилнафтилфосфиновой кислоты; диаллилфосфиновой кислоты; (циклогексил,1-гидроксициклогексил)фосфиновой кислоты; бис(2-метил-1-гидроксипентил)фосфиновой кислоты; (бензил,альфа-гидроксибензил)фосфиновой кислоты; (о-хлорбензил,альфа-гидрокси-о-хлорбензил)фосфиновой кислоты; (п-хлорбензил,альфа-гидрокси-п-хлорбензил)фосфиновой кислоты; (фенил,альфа-метилбензил)фосфиновой кислоты; (циклопентил,1-гидроксициклопентил)фосфиновой кислоты; (альфа-метилбензил,альфа-гидрокси-альфа-метилбензил)фосфиновой кислоты; (1-метилпентил,1-гидрокси-1-метилпентил)фосфиновой кислоты; (н-октил,альфа-гидроксибензил)фосфиновой кислоты; (1-гидрокси-1-метилэтил)изопропилфосфиновой кислоты и их сочетаний.

25. Способ по п.12, где фосфиновую кислоту выбирают из группы, состоящей из бис(2,4,4-триметилпентил)фосфиновой кислоты; (2,4,4-триметилпентил) (1,1,3,3-тетраметилбутил)фосфиновой кислоты; (1,1,3,3-тетраметилбутил)(2-этилгексил)фосфиновой кислоты; (2,4,4-триметилпентил)(2-этилгексил)фосфиновой кислоты; (2,4,4-триметилпентил)(1-метил-1-этилпентил) фосфиновой кислоты; (1-метил-1-этилпентил) (2-этилгексил)фосфиновой кислоты и их сочетаний.

26. Способ по п.13, где концентрация фосфиновой кислоты составляет от 0,05 до 0,8 моль/л.

27. Способ по п.1, где неорганическое соединение из извлекающего раствора в водной фазе представляет собой гидроксид аммония, смешанный с солью аммония, выбранной из группы, состоящей из: карбоната, сульфата, фосфата и их сочетаний.

28. Способ по п.15, в котором стадия разделения осуществляется посредством осаждения in-situ.

29. Способ по п.16, в котором второй металл выбирают из: главных металлов, переходных металлов, щелочных металлов, щелочноземельных металлов, металлоидов, редкоземельных металлов, лантаноидов, актиноидов, полуметаллов и полупроводников.

30. Способ п.16, в котором металл представляет собой уран и где соединение во втором извлекающем растворе водной фазы выбирают из группы, состоящей из: 1-гидроксиэтан-1,1-дифосфоновой кислоты; карбоната натрия; карбоната аммония; щавелевой кислоты; фосфорной кислоты и их сочетаний.