

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2612162

СПОСОБ ФЛОТАЦИОННОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ РЕДКИХ МЕТАЛЛОВ

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

Авторы: *Александрова Татьяна Николаевна (RU), Ромашев Артем Олегович (RU), Павлова Ульяна Михайловна (RU)*

Заявка № 2015152674

Приоритет изобретения 08 декабря 2015 г.

Дата государственной регистрации в
Государственном реестре изобретений

Российской Федерации 02 марта 2017 г.

Срок действия исключительного права
на изобретение истекает 08 декабря 2035 г.

Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности

Г.П. Ивлиев





ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2015152674, 08.12.2015

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
08.12.2015Дата регистрации:
02.03.2017

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 08.12.2015

(45) Опубликовано: 02.03.2017 Бюл. № 7

Адрес для переписки:

199106, Санкт-Петербург, В.О., 21 линия, 2,
ФГБОУ ВО 'Санкт-Петербургский горный
университет', отдел интеллек. собственности и
трансфера технологий (отдел ИС и ТТ)

(72) Автор(ы):

Александрова Татьяна Николаевна (RU),
Ромашев Артем Олегович (RU),
Павлова Ульяна Михайловна (RU)

(73) Патентообладатель(и):

федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего
образования "Санкт-Петербургский горный
университет" (RU)(56) Список документов, цитированных в отчете
о поиске: АЛЕКСАНДРОВА Т.Н. и др.
"Исследование возможности извлечения
редких элементов из черносланцевых
пород", Горный
информационно-аналитический бюллетень
(научно-технический журнал) N4, 2015, с.
124-128. SU 114869 A, 24.07.1958. RU 2149689
C1, 27.05.2000. SU 114872 A, 24.07.1958. RU
2426598 C1, 20.08.2011. RU 2443475 C1,
27.02.2012. CN 102886311 A, (см. прод.)

(54) СПОСОБ ФЛОТАЦИОННОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ РЕДКИХ МЕТАЛЛОВ

(57) Реферат:

Изобретение относится к области обогащения полезных ископаемых и может быть использовано в горно-обогатительной промышленности при обогащении редких металлов. Способ флотационного извлечения редких металлов включает предварительное измельчение и последующую флотацию, протекающую под воздействием ультрафиолетового излучения. Измельчение материала проводят в интервале времени от 5 до 10 минут в среде аминокислотной кислоты, далее осуществляют процесс классификации для выделения класса крупности -0,074+0 мм. Подготовленный материал отправляют на процесс флотации, где в качестве

депрессора применяют жидкое стекло, далее добавляют собиратель, содержащий более 95% диизобутилдитиофосфината натрия, затем добавляют сосновое масло в качестве вспенивателя. Одновременно с подачей реагентов пульпу подвергают воздействию ультрафиолетовым излучением в интервале времени от 6 до 12 минут. Технический результат - повышение эффективности флотационного обогащения руд, содержащих редкие металлы, включая рений, под воздействием ультрафиолетового излучения и увеличение селективности разделения полезных компонентов. 1 ил., 2 табл.

(56) (продолжение):
23.01.2013.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.
B03B 1/00 (2006.01)
B03D 1/02 (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**(21)(22) Application: **2015152674, 08.12.2015**(24) Effective date for property rights:
08.12.2015Registration date:
02.03.2017

Priority:

(22) Date of filing: **08.12.2015**(45) Date of publication: **02.03.2017** Bull. № 7

Mail address:

199106, Sankt-Peterburg, V.O., 21 liniya, 2, FGBOU
VO 'Sankt-Peterburgskij gornyj universitet', otdel
intellek. sobstvennosti i transfera tekhnologij (otdel
IS i TT)

(72) Inventor(s):

**Aleksandrova Tatyana Nikolaevna (RU),
Romashev Artem Olegovich (RU),
Pavlova Ulyana Mikhailovna (RU)**

(73) Proprietor(s):

**federalnoe gosudarstvennoe byudzhethnoe
obrazovatelnoe uchrezhdenie vysshego
obrazovaniya "Sankt-Peterburgskij gornyj
universitet" (RU)**

(54) **METHOD OF FLOTATION EXTRACTION OF RARE METALS**

(57) Abstract:

FIELD: mining.

SUBSTANCE: method of flotation extraction of rare metals comprises pre-crushing and further flotation under UV emission. Material is crushed in time period from 5 to 10 minutes in amino acetic acid conditions, then classification is performed to determine the grain size class -0.074+0 mm. The prepared material is delivered to the flotation process, where liquid glass is used as depressant, then collector is added, the collector comprises over 95% of sodium

diisobutyldithiophosphinates, then pine oil is added as foaming agent. Simultaneously with chemicals addition the pulp is subjected to UV emission during time period from 6 to 12 minutes.

EFFECT: increased efficiency of flotation enrichment of ores comprising rare metals, including rhenium under UV exposure, and increased selectivity of separation of valuable elements.

1 dwg, 2 tbl

Изобретение относится к области обогащения полезных ископаемых, в частности к флотационному обогащению руд (в том числе черносланцевого сырья), содержащих редкие металлы, и может быть использовано в горно-обогатительной промышленности при извлечении редких металлов.

5 Известен способ флотации руд редких металлов и олова (патент RU №2381073, опубл. 10.02.2010), включающий последовательную обработку пульпы реагентом - собирателем - эфиром фосфорсодержащего соединения и сульфоксильным собирателем и выделение концентрата. В качестве сульфоксильного собирателя используют аминные соли алкилсульфатов общей формулы: $\text{ROSO}_3\text{NH}_n(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_m$ ($R=\text{C}_{10-22}$, $n, m=1-3$). По
10 флотационной схеме процесс проводят в две стадии: сначала в щелочной среде при pH пульпы 8,5-10,0 получают флотационный концентрат, а затем в кислой среде при pH 0,7-2,0 осуществляют его доводку, причем на каждой из этих стадий пульпу обрабатывают фосфорорганическим и сульфоксильным собирателями.

15 Недостатком данного способа является то, что он не дает возможности получить высокие технологические показатели, используются недостаточно селективные реагенты, которые не позволяют извлечь рений.

Известен способ переработки черносланцевых руд с извлечением редких металлов (патент RU №2493272, опубл. 20.09.2013), включающий выщелачивание руды раствором серной кислоты с растворением редких металлов, при этом выщелачивание ведут в
20 автоклаве раствором серной кислоты, состоящим из свободной и связанной серной кислоты при соотношении $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{своб})}:\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{связ})}=2:1$, содержащей 25-45 г/л сульфата железа, 70-90 г/л сульфата алюминия и 0,5 г/л азотной кислоты, при температуре 140-160°C, в интервале общей концентрации $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{общ})}$, равной 350-450 г/л, при плотности
25 пульпы Т:Ж=1:0.7-0.9, предпочтительно 1:0,8, при постоянном окислительно-восстановительном потенциале в системе, равном Eh 350-450 мВ, в течение 2-3 часов до остаточной концентрации свободной $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{своб})}$ в пределах 45-75 г/л.

30 Недостатками способа является большая продолжительность процесса, низкая эффективность извлечения редких металлов, процесс экологически вреден ввиду использования серной кислоты.

Известен способ флотационного обогащения руд, содержащих сульфидные минералы и золото (патент RU №2426598, опубл. 20.08.2011), включающий измельчение руды, приготовление газовой эмульсии, насыщение минеральной суспензии пузырьками
35 газа путем смешивания ее с приготовленной газовой эмульсией, минерализацию пузырьков газа и отделение минерализованных пузырьков в виде флотоконцентрата, отличается тем, что газовую эмульсию «кислород-вода» готовят фотоэлектрохимическим методом, пропуская воду через анодную камеру проточного мембранного электролизера и подвергая воздействию ультрафиолетового излучения до продуцирования высокоактивного окислителя-озона, гидроксид-радикалов, перекиси
40 водорода, а минеральную суспензию, содержащую измельченную руду, предварительно насыщают пузырьками водорода преимущественно с размером 50 мкм и менее, пропуская ее через катодную камеру проточного мембранного электролизера, после выхода из катодной камеры в суспензию вводят собиратель, затем смешивают суспензию с эмульсией «кислород-вода», образовавшуюся смесь направляют в камеру
45 флотационной машины, где ее перемешивают и дополнительно насыщают пузырьками воздуха обычной флотационной крупности.

К недостаткам указанного способа следует отнести невысокое извлечение полезного компонента в пенный продукт, обусловленное малой вероятностью закрепления

извлекаемых тонких частиц полезного компонента на поверхности пузырька. Малая вероятность закрепления связана со значительным понижением поверхностного натяжения на границе «газ-вода». Механическое диспергирование газовой фазы связано с обратным процессом - коалесценцией, то есть слиянием мелких пузырьков и
5 образованием крупных. Для смещения равновесия в сторону мелких пузырьков и фиксации их размера в диапазоне преимущественно меньше 50 мкм необходима подача в диспергируемый объем поверхностно-активных веществ (ПАВ). Без внесения ПАВ происходит коалесценция мелких пузырьков и получить тонкую газодонную эмульсию не представляется возможным. Применение ПАВ при высокой их концентрации
10 позволяет достигнуть указанной цели и повысить вероятность встречи пузырьков и тонких частиц полезного компонента, получаемых при глубокой переработке руд. Но высокая концентрация ПАВ приводит к снижению поверхностного натяжения суспензии, что препятствует положительному эффекту от применения реагентов-собирателей и образованию флотационных комплексов «частица-пузырек». В результате
15 положительный эффект от применения мелких пузырьков, полученных при механическом дроблении газовой фазы, пропадает, извлечение ценных минералов во флотоконцентрат практически не возрастает.

Известен нанотехнологический способ извлечения рения из пород и руд черносланцевых формаций и продуктов их переработки (патент RU №2455237, опубл.
20 10.07.2012), основанный на приготовлении коллоидно-солевого раствора из проб, которые предварительно дробят и измельчают, заливают нагретым водным раствором, после чего тщательно перемешивают полученную суспензию, выдерживают ее при комнатной температуре не менее 24 ч, фильтруют до наноразмерных частиц, в качестве проб пород берут породы черносланцевых формаций и/или продукты их переработки,
25 измельчение проводят до величины зерна не более 0,080 мм, водный раствор приготавливают из поливинилового спирта с концентрацией в водном растворе 0,05%, взятого в соотношении к пробе 15:1, нагрев водного раствора производят до кипения и кипятят его не менее 1 ч, фильтрацию проводят до размеров наночастиц не менее 1200 нм, и при наличии в этом растворе содержания рения не менее 0,0001 мг/кг его
30 извлекают выпариванием до сухого остатка коллоидно-солевого раствора.

Недостатком данного способа является невысокая эффективность из-за низкого извлечения, а также продолжительная скорость осуществления предложенного способа.

Способ флотационного обогащения (патент RU №2149689, опубл. 27.05.2000), принятый за прототип, включает подготовку пульпы воздействием на нее
35 ультрафиолетовым излучением с последующей флотацией, согласно изобретению воздействию ультрафиолетовым излучением подвергают пульпу совместно с реагентами в течение 2-3 минут, а затем на протяжении всего процесса флотации. Позволяет повысить селективность разделения полезных компонентов при обогащении биметаллических и других более сложных типов руд.

40 Основным недостатком данного способа является недостаточная селективность процесса флотации, а также применение предлагаемых реагентов не обеспечивает эффективное извлечение редких металлов, так как не образуются хелатообразующие соединения.

Техническим результатом предлагаемого способа является повышение эффективности
45 флотационного обогащения руд, содержащих редкие металлы, включая рений, под воздействием ультрафиолетового излучения и увеличение селективности разделения полезных компонентов.

Технический результат достигается тем, что проводят измельчение материала в

интервале времени от 5 до 10 минут в среде аминоксусной кислоты, далее осуществляют процесс классификации для выделения класса крупности $-0,074+0$ мм, после чего подготовленный материал отправляют на процесс флотации, где в качестве депрессора применяют жидкое стекло, далее добавляют собиратель, содержащий более 95% диизобутилдитиофосфината натрия, затем добавляют сосновое масло в качестве вспенивателя, одновременно с подачей реагентов пульпу подвергают воздействию ультрафиолетовым излучением в интервале времени от 6 до 12 минут.

Способ флотационного извлечения редких металлов поясняется следующим:
фиг. 1 - схема проведения эксперимента;

таблица 1 - среднее содержание металлов в исследуемой руде, г/т;

таблица 2 - данные проведенных экспериментов.

Реализация способа осуществляется следующим образом (фиг. 1).

Предварительное измельчение материала в шаровой мельнице осуществляют в интервале времени от 5 до 10 минут в среде аминоксусной кислоты (АУК) при ее расходе от 500 до 1000 г/т (подвергают механоактивации), происходит увеличение удельной поверхности измельченного материала, что предопределяет лучшую сорбцию собирателей при флотации, элементы образуют хелатные соединения с комплексообразователями, среднее содержание металлов в руде представлено в таблице 1. Рений образует комплексные соединения с аминными соединениями, которые устойчивы в водных растворах (NH_4ReO_4). Далее измельченная руда до класса крупности менее 0,074 мм поступает на процесс флотации. Затем в пульпу добавляют следующие реагенты: депрессор - жидкое стекло с расходом 200 г/т руды, собиратель, содержащий более 95% диизобутилдитиофосфината натрия ($\text{C}_8\text{H}_{18}\text{PS}_2\cdot\text{Na}$), молекула которого содержит электроно-донорные атомы серы и фосфора, что и предопределяет его склонность к комплексообразованию, а достаточно длинные алкильные радикалы обеспечивают собирательную активность (расход от 100 до 200 г/т руды), вспениватель - сосновое масло с расходом 40 г/т руды. Одновременно с подачей реагентов пульпу подвергают воздействию ультрафиолетовым (УФ) излучением в интервале времени от 6 до 12 минут. Это приводит к модифицированию исходной структуры поверхности, изменению химического и фазового состава приповерхностного слоя. Происходит реакция молекулярного кислорода с УФ-излучением, в результате чего образуется атомарный кислород. Атомарный кислород вступает в реакцию с молекулярным, образуя озон. Наряду с озоном образуется целая серия соединений «активированного кислорода», включающих гидроксил ОН, атомарный кислород, перекись водорода, диоксид водорода H_1O_2 , а также димеры и тримеры перекиси водорода. Высокий окислительный потенциал смеси активированного кислорода, подаваемого в раствор, достаточен для разрушения связей редких металлов (рения) с другими рудными элементами. Как прямое следствие такого разрыва связей доля вскрытой руды в обработанной пробе возрастает обычно в 15-20 раз по сравнению с исходной. Оставаясь до некоторой степени компактной, как у кристаллической руды, структура ее становится гидратированной и несколько аморфной. Значительное увеличение доли вскрытой вследствие разрыва химических связей руды позволяет значительно увеличить извлечение редких металлов из данного объема руды.

Результаты лабораторных исследований показали, что предварительная механоактивация в присутствии аминоксусной кислоты и дальнейшая флотация под воздействием ультрафиолетового излучения позволяют получить концентрат с повышенным содержанием редких металлов, включая рений (таблица 2).

(57) Формула изобретения

Способ флотационного извлечения редких металлов, включающий предварительное
измельчение и последующую флотацию, протекающую под воздействием
5 ультрафиолетового излучения, отличающийся тем, что проводят измельчение материала
в интервале времени от 5 до 10 минут в среде аминоксусной кислоты, далее
осуществляют процесс классификации для выделения класса крупности $-0,074+0$ мм,
после чего подготовленный материал отправляют на процесс флотации, где в качестве
10 депрессора применяют жидкое стекло, далее добавляют собиратель, содержащий более
95% диизобутилдитиофосфината натрия, затем добавляют сосновое масло в качестве
вспенивателя, одновременно с подачей реагентов пульпу подвергают воздействию
ультрафиолетовым излучением в интервале времени от 6 до 12 минут.

15

20

25

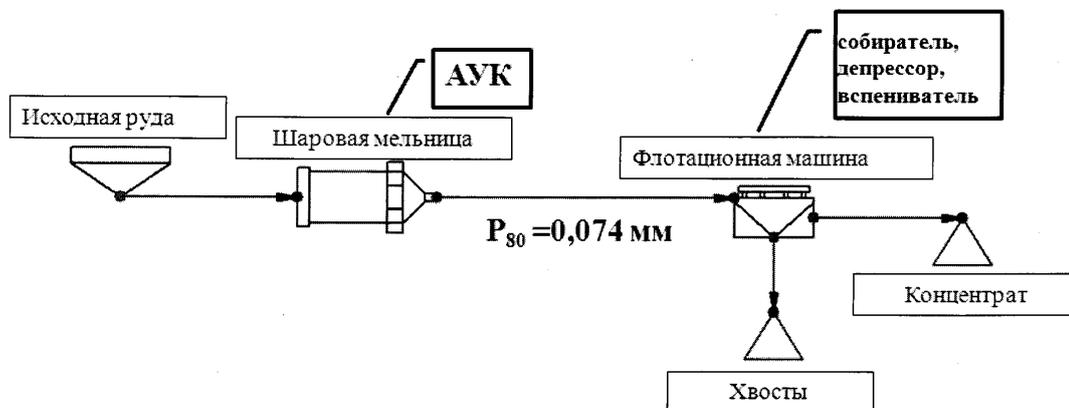
30

35

40

45

СПОСОБ ФЛОТАЦИОННОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ РЕДКИХ МЕТАЛЛОВ



Фиг.1

Металлы	Re	Σ РЗЭ	Σ МПГ	W	U	Rb	Cs	Zn	V	Mo	Cu
Исследуемая руда	До 0,3	245	0,025	36,4	227,3	82	3,3	763	808	183	671,5

Табл.1

	Содержание Re, г/т
Исходная руда	До 4
Механоактивация	11,1
Механоактивация+флотация	12,7
Механоактивация+УФ	20,7

Табл.2