

# РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



## ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2626121

### СПОСОБ ПОВЫШЕНИЯ ФИЛЬТРУЕМОСТИ ПУЛЬП ПРИ СЕРНОКИСЛОТНОЙ ПЕРЕРАБОТКЕ ЭВДИАЛИТОВОГО КОНЦЕНТРАТА

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

Авторы: *Луцкий Денис Сергеевич (RU), Литвинова Татьяна Евгеньевна (RU), Черемисина Ольга Владимировна (RU), Сагдиев Вадим Насырович (RU)*

Заявка № 2015154227

Приоритет изобретения 16 декабря 2015 г.

Дата государственной регистрации в  
Государственном реестре изобретений

Российской Федерации 21 июля 2017 г.

Срок действия исключительного права  
на изобретение истекает 16 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: 2015154227, 16.12.2015

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
16.12.2015Дата регистрации:  
21.07.2017

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 16.12.2015

(43) Дата публикации заявки: 23.06.2017 Бюл. № 18

(45) Опубликовано: 21.07.2017 Бюл. № 21

Адрес для переписки:

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

(72) Автор(ы):

Луцкий Денис Сергеевич (RU),  
 Литвинова Татьяна Евгеньевна (RU),  
 Черемисина Ольга Владимировна (RU),  
 Сагдиев Вадим Насырович (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 2183225 C2, 10.06.2002. RU  
 2522074 C1, 07.05.2013. RU 2244035 C1,  
 10.01.2005. PL 272533 A, 20.02.1989. EP  
 0522234 A1, 13.01.1993. EP 0265547 A1,  
 04.05.1988. US 2783125 A, 26.02.1957.

## (54) СПОСОБ ПОВЫШЕНИЯ ФИЛЬТРУЕМОСТИ ПУЛЬП ПРИ СЕРНОКИСЛОТНОЙ ПЕРЕРАБОТКЕ ЭВДИАЛИТОВОГО КОНЦЕНТРАТА

(57) Реферат:

Изобретение относится к технологии переработки эвдиалитового концентрата и может быть использовано для получения редких металлов (РЗМ). Способ извлечения редкоземельных элементов и циркония при переработке эвдиалитового концентрата включает обработку эвдиалитового концентрата серной кислотой с добавлением фторида натрия. Далее ведут отделение фильтрованием

нерастворимого осадка, его промывание и подачу раствора после промывки и кислотного вскрытия на передел экстракционного разделения катионов РЗЭ и циркония. При добавлении фторида натрия до мольного соотношения F:Zr=3 происходит разрушение аморфной структуры кремнегеля. Техническим результатом является улучшение фильтруемости пульпы без потери извлечения циркония и РЗЭ. 1 ил., 1 пр.



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.  
*C22B 59/00* (2006.01)  
*C22B 34/14* (2006.01)  
*C22B 3/08* (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**(21)(22) Application: **2015154227, 16.12.2015**(24) Effective date for property rights:  
**16.12.2015**Registration date:  
**21.07.2017**

Priority:

(22) Date of filing: **16.12.2015**(43) Application published: **23.06.2017** Bull. № 18(45) Date of publication: **21.07.2017** Bull. № 21

Mail address:

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

(72) Inventor(s):

**Lutskij Denis Sergeevich (RU),  
Litvinova Tatyana Evgenevna (RU),  
Cheremisina Olga Vladimirovna (RU),  
Sagdiev Vadim Nasyrovich (RU)**

(73) Proprietor(s):

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

(54) **METHOD OF INCREASING FILTRUMENESS OF PULP IN SULFURIC ACID PROCESSING OF EVDIALITE CONCENTRATE**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention can be used to produce rare metals (R3M). The method of extracting rare-earth elements and zirconium during the processing of eudialyte concentrate includes treatment of the eudialyte concentrate with sulfuric acid supplemented with sodium fluoride. Next, the separation is carried out by filtering the insoluble precipitate, washing it, and

feeding the solution after washing and acid opening to a separation of the extraction separation of REE and zirconium cations. When sodium fluoride is added to the molar ratio F: Zr=3, the amorphous structure of silica gel breaks down.

EFFECT: improved pulp filterability without loss of recovery of zirconium and rare metals.

1 dwg, 1 ex

**RU 2 626 121 C2**

**RU 2 626 121 C2**

Изобретение относится к технологии переработки эвдиалитового концентрата и может быть использовано для получения редких металлов (РЗМ).

Известен способ переработки эвдиалитового концентрата (заявка на изобретение RU №93008059, опубл. 27.03.1996 г.), включающий обработку стехиометрическим количеством 6-8 моль/л HCl в течение 10-20 мин, сушку образовавшегося геля при 130-170°C в течение 1,0-1,5 ч и водное выщелачивание в течение 15-20 мин при комнатной температуре.

Недостатками способа являются неполное извлечение циркония и РЗМ в раствор, а также использование легколетучей соляной кислоты.

Известен способ переработки эвдиалитового концентрата (патент RU №2522074, опубл. 10.07.2014 г.), включающий разложение концентрата минеральной кислотой с получением геля, термическую обработку геля, регенерацию кислоты, водное выщелачивание геля с переводом в раствор редкоземельных элементов (РЗЭ), а в нерастворимый остаток - соединения циркония. Затем ведут отделение раствора от остатка и выделение из остатка соединения циркония. При этом разложение концентрата ведут при расходе кислоты 90-110% от стехиометрического количества, а термическую обработку геля, водное выщелачивание геля и регенерацию кислоты производят одновременно в автоклавных условиях при температуре 175-250°C в течение 1-4 часов с получением раствора РЗЭ, содержащего свободную кислоту. Соединения циркония выделяют из нерастворимого остатка путем мокрого гравитационного сепарирования. В качестве минеральной кислоты используют соляную или азотную кислоты.

Недостатками способа являются неполное извлечение циркония и РЗМ в раствор, использование легколетучей соляной и коррозионно-активной азотной кислот, сложность и многостадийность технологического процесса.

Известен способ переработки эвдиалитового концентрата (авторское свидетельство SU №841375, опубл. 10.03.2000 г.), включающий выщелачивание раствором кислоты, отличающийся тем, что с целью комплексного использования сырья, выщелачивание ведут 1-3%-ным раствором щавелевой кислоты при температуре 70-100°C и перемешивании.

Недостатками способа являются неполное извлечение циркония и РЗМ в раствор вследствие образования малорастворимых оксалатов.

Известен способ комплексной технологии переработки эвдиалитового концентрата (патент RU №2183225, опубл. 10.06.2002 г.), принятый за прототип, обработку эвдиалитового концентрата ведут концентрированной серной кислотой, полученную пульпу разбавляют раствором сульфата натрия с переводом в раствор циркония, алюминия, железа, марганца и натрия, отделяют нерастворимый остаток, содержащий РЗЭ, и промывают его водой. Затем осуществляют выделение алюминия из раствора при температуре 10-20°C. Алюминий выделяют в виде аммонийных или калиевых квасцов путем введения сульфатов, карбонатов или гидроксидов аммония или калия, взятых с избытком. После выделения квасцов осуществляют нейтрализацию раствора карбонатом или гидроксидом натрия с выделением из него циркония. После выделения циркония раствор нейтрализуют гидроксидом натрия до pH 8,5-9,0 и отделяют гидроксиды железа и марганца, после чего раствор упаривают до 20-30%-ного содержания в нем сульфата натрия, охлаждают до 10-20°C и отделяют осадок сульфата натрия, а из нерастворимого остатка выделяют РЗЭ конверсией сульфатов РЗЭ в их нитраты или хлориды. После выделения сульфата натрия отработанный раствор используют для разбавления пульпы. Способ обеспечивает комплексность переработки эвдиалитового концентрата, позволяющую извлечь такие ценные компоненты

концентрата, как цирконий, алюминий, марганец и РЗЭ.

Недостатками способа являются неполное извлечение циркония и РЗМ в раствор и образование плохо фильтруемой пульпы, на стадии сернокислотного выщелачивания.

5 Техническим результатом изобретения является повышение фильтруемости пульпы при сернокислотном вскрытии эвдиалитового концентрата до  $1,8 \text{ м}^3/\text{м}^2 \cdot \text{ч}$ .

Технический результат достигается тем, что при добавлении фторида натрия до мольного соотношения  $F:Zr=3$  происходит разрушение аморфной структуры кремнегеля, приводящее к улучшению фильтруемости пульпы без потери извлечения циркония и РЗЭ.

10 Способ поясняется фиг. 1, изображающей зависимость фильтруемости пульпы ( $\text{м}^3/\text{м}^2 \cdot \text{ч}$ ) при выщелачивании эвдиалитового концентрата серной кислотой концентрацией 4,37 моль/кг при  $95^\circ\text{C}$  от мольного отношения  $F/Zr$ .

15 Способ осуществляют следующим образом. В нагретую до  $90^\circ\text{C}$  серную кислоту (концентрацией 4,37 моль/кг), взятую в десятикратном по отношению к навеске концентрата объеме, при постоянном перемешивании добавляется эвдиалитовый концентрат. Фторид-ион в форме фторида натрия марки х.ч. вводится в реакционную смесь вместе с эвдиалитовым концентратом. Количество вводимого в систему фторида должно составлять по мольному отношению  $F/Zr=3$ . После внесения эвдиалитового концентрата и фторидной добавки в кислоту пульпа перемешивается при  $90-100^\circ\text{C}$  в течение 30 минут. По окончании выщелачивания пульпа в горячем виде фильтруется на воронке Бюхнера при разрежении, создаваемым водоструйным насосом. Осадок промывается горячей дистиллированной водой (при соотношении фаз жидкость-твердое 5:1), промывные воды присоединяют к фильтрату. Фильтрат и неразложившийся остаток анализируется на содержание редких, редкоземельных и примесных металлов, а также на содержание фторид-иона. Анализ концентрации катионов металлов выполняется методами рентгено-спектрального флуоресцентного, масспектрометрического и эмиссионного спектрального анализа. Содержание фторид-иона определяется методом прямой потенциометрии с ионоселективным электродом с фторидной функцией. Минеральный состав неразложившегося остатка устанавливается методом рентгенофазового анализа.

25 Скорость фильтрации замеряется следующим образом. После перенесения пульпы на фильтр, фильтрации основного объема раствора и уплотнения осадка на фильтр подается определенное количество подогретой до  $80^\circ\text{C}$  воды и замеряется время прохождения данного объема через слой осадка, который во всех случаях должен быть одинаков и составлять толщину 2,5 см. Площадь фильтра -  $6 \cdot 10^{-3} \text{ м}^2$ .

30 При поддержании мольного отношения  $F/Zr=3$  фильтруемость пульп повысилась с 0,05 до  $1,8 \text{ м}^3/\text{м}^2 \cdot \text{ч}$  без потери извлечения циркония и РЗМ.

40 Пример: В 1 л нагретой до  $90^\circ\text{C}$  серной кислоты (концентрацией 4,37 моль/кг), при постоянном перемешивании добавляется 100 г смеси эвдиалитового концентрата и фторида натрия марки х.ч. Количество вводимого в систему фторида составляет по мольному отношению  $F/Zr=3$ . После внесения эвдиалитового концентрата и фторидной добавки в кислоту пульпа перемешивается при  $90-100^\circ\text{C}$  в течение 30 минут. Извлечение в раствор суммы РЗЭ составляет 89%, а циркония 98%.

45 Скорость фильтрации при добавлении фторидной добавки по сравнению с чистым эвдиалитовым концентратом повысилась с 0,05 до  $1,8 \text{ м}^3/\text{м}^2 \cdot \text{ч}$  без потери извлечения циркония и РЗМ.

## (57) Формула изобретения

Способ переработки эвдиалитового концентрата с извлечением редкоземельных элементов (РЗЭ) и циркония, включающий обработку эвдиалитового концентрата серной кислотой с добавлением фторида натрия, отделение нерастворимого осадка  
5 фильтрованием пульпы, промывание осадка, подачу раствора после промывания осадка и кислотной обработки на экстракционное разделение катионов РЗЭ и циркония, отличающийся тем, что добавление фторида натрия с концентратом к серной кислоте ведут до мольного соотношения F:Zr=3 с разрушением аморфной структуры кремнегеля.

10

15

20

25

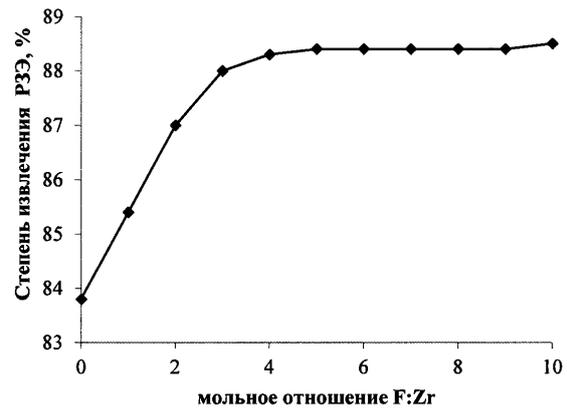
30

35

40

45

**СПОСОБ ПОВЫШЕНИЯ ФИЛЬТРУЕМОСТИ ПУЛЬПЫ ПРИ  
СЕРНОКИСЛОТНОЙ ПЕРЕРАБОТКЕ ЭВДИАЛИТОВОГО  
КОНЦЕНТРАТА**



**Фиг. 1**