

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2697128

СПОСОБ РАЗДЕЛЕНИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ ИТТРИЯ И ИТТЕРБИЯ ОТ ПРИМЕСЕЙ ЖЕЛЕЗА (3+)

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

Авторы: *Черемисина Ольга Владимировна (RU), Сергеев Василий Валерьевич (RU), Федоров Александр Томасович (RU), Ильина Александра Петровна (RU)*

Заявка № 2019107297

Приоритет изобретения 14 марта 2019 г.

Дата государственной регистрации в
Государственном реестре изобретений
Российской Федерации 12 августа 2019 г.

Срок действия исключительного права
на изобретение истекает 14 марта 2039 г.

Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности

 Г.П. Ивлиев





ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК
C22B 59/00 (2019.05)

(21)(22) Заявка: 2019107297, 14.03.2019

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
14.03.2019

Дата регистрации:
12.08.2019

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 14.03.2019

(45) Опубликовано: 12.08.2019 Бюл. № 23

Адрес для переписки:

199106, Санкт-Петербург, В.О., 21 линия, 2,
федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего
образования "Санкт-Петербургский горный
университет", отдел интеллектуальной
собственности и трансфера технологий (отдел
ИС и ТТ)

(72) Автор(ы):

Черемисина Ольга Владимировна (RU),
Сергеев Василий Валерьевич (RU),
Федоров Александр Томасович (RU),
Ильина Александра Петровна (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 2640479 C2, 09.01.2018. RU
2538863 C2, 10.01.2015. RU 2528576 C1,
20.09.2014. WO 2000047785 A1, 17.08.2000. RU
2575763 C1, 10.03.2016.

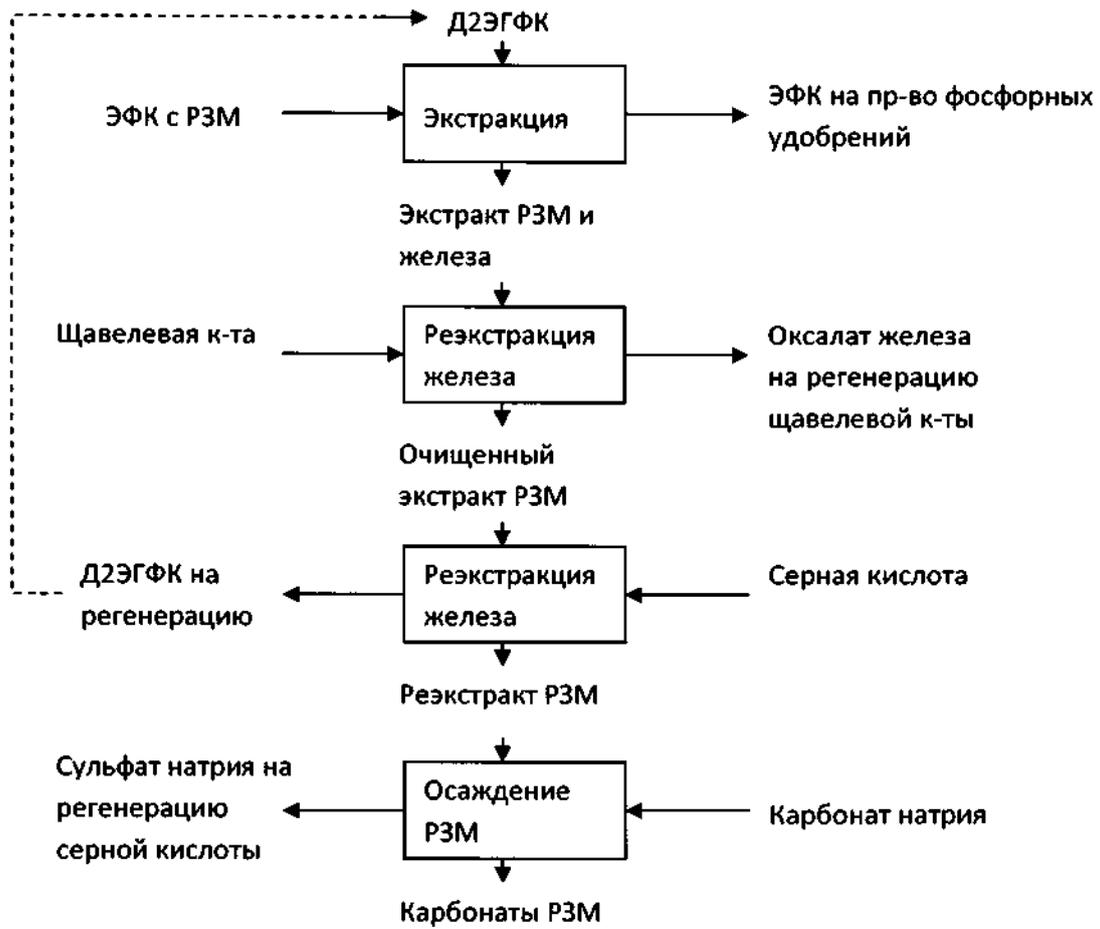
(54) СПОСОБ РАЗДЕЛЕНИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ ИТТРИЯ И ИТТЕРБИЯ ОТ ПРИМЕСЕЙ ЖЕЛЕЗА (3+)

(57) Реферат:

Изобретение относится к области гидрометаллургии редких и редкоземельных металлов, а именно к способам очистки кислых фосфорорганических экстрагентов от примесей ионов железа (3+). В качестве реэкстрагента используют водный раствор щавелевой кислоты концентрацией от 0,25 до 1 М при соотношении объемов экстракта, насыщенного железом, иттрием и иттербием, и водного раствора 1-2:4. Изобретение может быть использовано для получения экстрактов редкоземельных металлов

(РЗМ) иттрия и иттербия с пониженным содержанием железа при переработке экстракционной фосфорной кислоты (ЭФК), полученной дигидратным способом при переработке апатитового концентрата серной кислотой, и может применяться на предприятиях горно-перерабатывающей промышленности. Техническим результатом изобретения является 99% извлечение железа(III) из экстракта на основе ди-(2-этилгексил) фосфорной кислоты при потере менее 3% иттрия и иттербия. 6 ил., 2 пр.

Прокаливание
карбонатов



Фиг. 1

RU 2697128 C1

RU 2697128 C1



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC
C22B 59/00 (2019.05)

(21)(22) Application: **2019107297, 14.03.2019**

(24) Effective date for property rights:
14.03.2019

Registration date:
12.08.2019

Priority:

(22) Date of filing: **14.03.2019**

(45) Date of publication: **12.08.2019** Bull. № 23

Mail address:

**199106, Sankt-Peterburg, V.O., 21 liniya, 2,
federalnoe gosudarstvennoe byudzhethoe
obrazovatelnoe uchrezhdenie vysshego
obrazovaniya "Sankt-Peterburgskij gornij
universitet", otdel intellektualnoj sobstvennosti i
transfera tekhnologij (otdel IS i TT)**

(72) Inventor(s):

**Cheremisina Olga Vladimirovna (RU),
Sergeev Vasilij Valerevich (RU),
Fedorov Aleksandr Tomasovich (RU),
Ilina Aleksandra Petrovna (RU)**

(73) Proprietor(s):

**federalnoe gosudarstvennoe byudzhethoe
obrazovatelnoe uchrezhdenie vysshego
obrazovaniya "Sankt-Peterburgskij gornij
universitet" (RU)**

(54) **METHOD OF SEPARATING RARE-EARTH METALS OF YTTRIUM AND YTTERBIUM FROM IRON
(3+) IMPURITIES**

(57) Abstract:

FIELD: metallurgy.

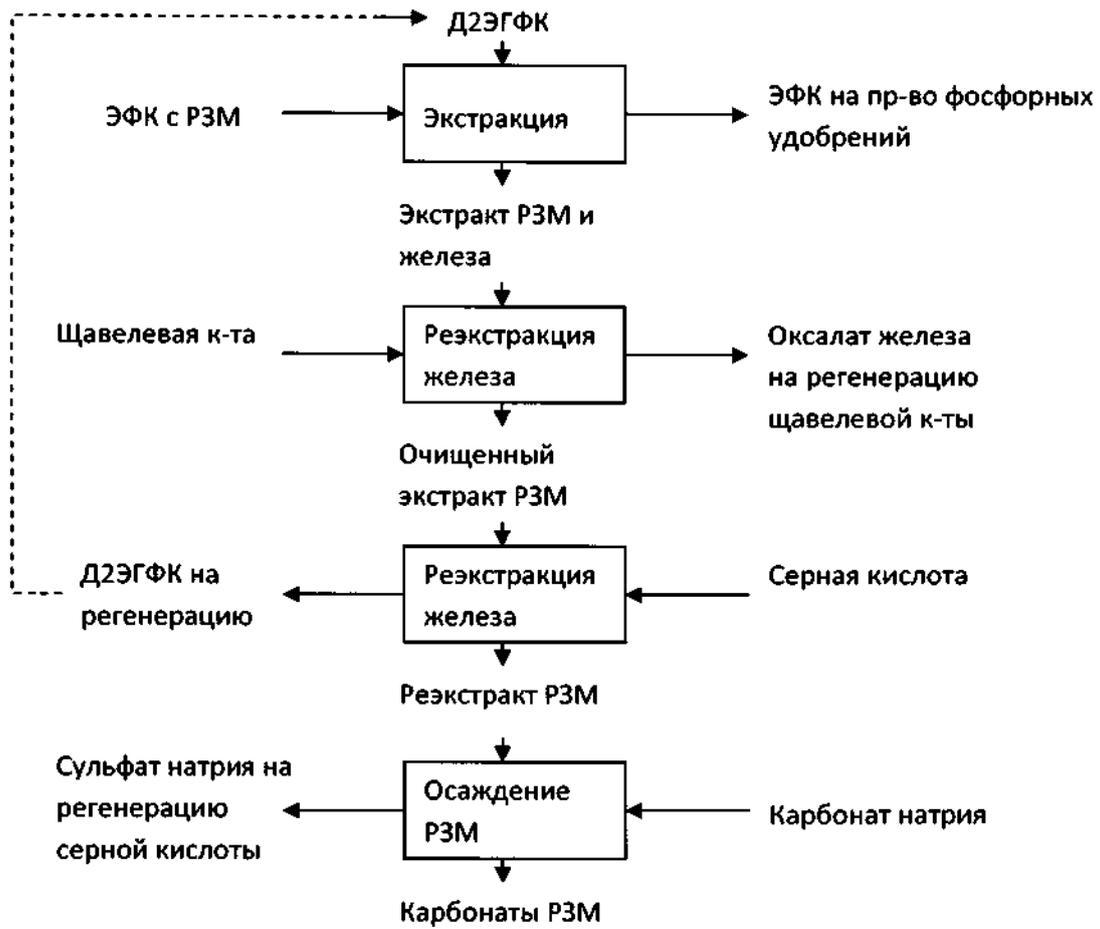
SUBSTANCE: invention relates to hydrometallurgy of rare and rare-earth metals, specifically to methods of purifying acid organophosphorus extractants from iron (3+) impurities. Reagent used is aqueous solution of oxalic acid with concentration of 0.25 to 1 M in ratio of volume of extract, saturated with iron, yttrium and ytterbium, and aqueous solution of 1-2:4. Invention can be used for obtaining extracts of rare-earth metals

(REM) of yttrium and ytterbium with low content of iron during processing of extraction phosphoric acid (EPC) obtained by dihydrate method during processing of apatite concentrate with sulfuric acid, and can be used in mining and processing industry enterprises.

EFFECT: technical result is 99 % extraction of iron (III) from extract based on di-(2-ethylhexyl) phosphoric acid with loss of less than 3 % of yttrium and ytterbium.

1 cl, 6 dwg, 2 ex

Прокаливание
карбонатов



Фиг. 1

RU 2697128 C1

RU 2697128 C1

Изобретение относится к области гидрометаллургии редких металлов, а именно к способам очистки кислых фосфорорганических экстрагентов от примесей ионов железа (3+). Изобретение может быть использовано для получения экстрактов редкоземельных металлов (РЗМ) иттрия и иттербия с пониженным содержанием железа при переработке 5 экстракционной фосфорной кислоты (ЭФК) в процессе производства фосфорных удобрений.

Известен способ очистки ди-(2-этилгексил) фосфорной кислоты от железа (III) (авторское свидетельство СССР №712025, 21.05.1980), заключающийся в том, что экстракцию железа(III) проводят водным раствором серной кислоты концентрацией 10 от 5 до 50 об. % и хлорида металла I или II группы концентрацией от 0.1 моль/л до насыщения, или водным раствором соляной кислоты концентрацией от 3 до 30 об. % и хлорида металла I или II группы с содержанием от 0.1 моль/л до насыщения или водным раствором соляной кислоты с концентрацией от 3 до 25 об. % и серной кислоты от 5 до 40 об. % и хлорида металла I или II группы в концентрации от 0.1 моль/л до 15 насыщения и процесс ведут при соотношении экстрагента и водного раствора 5-30:1 и температуре 10-50°C. Полученный экстракт подвергают обработке жидким анионообменником с последующей регенерацией анионообменника водой.

Недостатком данного способа является попутная реэкстракция редкоземельных металлов из экстрактов на основе Д2ЭГФК растворами серной и соляной кислот 20 высокой концентрации.

Известен способ очистки смеси экстрагентов 1 М Д2ЭГФК и 1 М трибутилфосфата (ТБФ) от ионов железа (III) (Bull. Korean Chem. Soc. 2014, Vol. 35, No. 7), в котором используют растворы, содержащие 3 М H₂SO₄ и 0.1 М Na₂SO₃, где сульфит натрия 25 используется в качестве восстановителя иона железа(III) при противоточной двухступенчатой очистке со степенью реэкстракции до 93%.

Недостатком данного способа является попутная реэкстракция редкоземельных металлов из экстрактов на основе Д2ЭГФК растворами серной или соляной кислотами высокой концентрации, а также необходимость предварительного восстановления иона 30 железа (III).

Известен способ очистки ди-2-этилгексилфосфорной кислоты (патент США №3214239, кл. 23-14.5, опубл. 1965), в котором экстракцию железа проводят в восстановительной атмосфере, полученной сжиганием природного газа.

Недостатком данного способа является неполная очистка органической фазы от железа (III).

Известен способ очистки ди-2-этилгексилфосфорной кислоты (патент США №3348906, кл. 23-22, опубл. 1967), в котором трехвалентное железо восстанавливают до двухвалентного состояния либо сернистым газом на активированном угле, либо сульфитом натрия с последующей обработкой органической фазы 10-20%-ной серной 35 кислотой при 55°C.

Недостатком данного способа является неполная очистка органической фазы от железа (III), а также нежелательное попутное извлечение редкоземельных металлов из органической фазы серной кислотой.

Известен способ очистки ди-2-этилгексилфосфорной кислоты от солей 3-х валентного железа (авторское свидетельство SU №681061 от 25.08.1979), заключающийся в том, 45 что очистка ди-(2-этилгексил) фосфорной кислоты от солей трехвалентного железа проводится путем ее обработки серной кислотой 50-60% концентрации с последующим пропусканием через полученную эмульсию воды со скоростью 0,6-0,65 л/ч.

Недостатком данного способа является попутная реэкстракция редкоземельных

металлов из экстрактов на основе Д2ЭГФК раствором серной кислоты высокой концентрации.

Известен способ разделения марганца и железа (авторское свидетельство СССР №483121, опубл. 05.09.75) принятый за прототип, в котором очистка Д2ЭГФК от железа (III) путем его реэкстракции 3-4 н. соляной кислотой.

Недостатком данного способа является низкая степень извлечения железа, а также нежелательное попутное извлечение редкоземельных металлов из органической фазы.

Техническим результатом изобретения является 99% извлечение железа(III) из экстракта на основе ди-(2-этилгексил) фосфорной кислоты при потере менее 3% иттрия и иттербия.

Технический результат достигается тем, что в качестве реэкстрагента используют водный раствор щавелевой кислоты концентрацией от 0,25 М до 1 М при соотношении объемов экстракта, насыщенного железом, иттрием и иттербием, и водного раствора 1-2:4, скорости перемешивания от 300 до 500 об/мин, времени перемешивания от 10 до 15 мин и комнатной температуре от 21 до 23°C, получают очищенный раствор экстракционной фосфорной кислоты, который направляют на производство фосфорных удобрений и водный раствор оксалата железа, направляемый на регенерацию щавелевой кислоты, и очищенный от ионов железа(3+) экстракт, направляемый на реэкстракцию РЗМ растворами серной кислоты концентрацией от 2 до 6 моль/л, осаждение РЗМ карбонатом натрия, фильтрацию осадка карбонатов РЗМ, промывку и прокаливание с получением оксидов РЗМ, который направляют на пирометаллургическое рафинирование.

Способ поясняется следующими фигурами:

фиг. 1 - схема получения карбонатов РЗМ из ЭФК.

фиг. 2 - график зависимости степени извлечения железа (III) от числа стадий реэкстракции;

фиг. 3-график зависимости степени извлечения железа (III) от концентрации щавелевой кислоты;

фиг. 4 - график зависимости степени извлечения железа (III) от соотношения водной и органической фаз;

фиг. 5 - график зависимости степени извлечения железа от времени перемешивания;

фиг. 6 - график зависимости степени извлечения железа от скорости перемешивания;

Способ осуществляют следующим образом (Фиг. 1). Готовят раствор щавелевой кислоты концентрацией от 0,25 моль/л до 1 моль/л (фиг. 3). Готовят раствор экстрагента путем смешения чистого Д2ЭГФК и керосина в пропорции 1 к 1. Далее, полученный раствор экстрагента насыщают железом, иттрием и иттербием экстракцией из экстракционной фосфорной кислоты (ЭФК), полученной при разложении апатита серной кислотой. В результате получают очищенный раствор ЭФК, который направляется на производство фосфорных удобрений, и экстракт, насыщенный железом и РЗМ. Затем раствор оксалата железа и РЗМ смешивают с раствором щавелевой кислоты в реакторе, оборудованном перемешивающим устройством с возможностью поддержания заданной скорости перемешивания от 300 до 500 об/мин (фиг. 6), и проводят реэкстракцию железа в 7-9 стадий при соотношении объемов экстракта, насыщенного железом, иттрием и иттербием, и водного раствора 1-2:4 (фиг. 4), при комнатной температуре от 21 до 23°C до достижения равновесия в течение 10-15 мин (фиг. 5). Органический экстракт, содержащий катионы иттербия (III) и иттрия (III) отделяют от водного раствора железа при помощи делительной воронки или при помощи нижнего слива реактора. Продолжительность разделения фаз составляет не

более 5 мин. Полученный раствор оксалата железа отправляется на регенерацию. Экстракт возвращают в реактор с последующим добавлением новой порции щавелевой кислоты. После проведения последней стадии реэкстракции, полученный экстракт направляется на реэкстракцию РЗМ серной кислотой концентрацией от 2 до 6 моль/л.

5 Полученный реэкстракт направляется на осаждение РЗМ при помощи карбоната натрия. Далее, осадок карбонатов РЗМ фильтруется, промывается и прокаливается. Полученный после прокаливания порошок оксидов РЗМ направляется на пирометаллургическое рафинирование.

Способ поясняется следующими примерами. Пример 1. Смесь 50 мл экстракта, насыщенного железом (концентрацией 0,0081 моль/л), иттрием (концентрацией 0,0036 моль/л) и иттербием (концентрацией 0,00071 моль/л), на основе Д2ЭГФК и 100 мл водного раствора щавелевой кислоты (соотношение объемов фаз 1:2) концентрацией 0,5 моль/л загружается в автоматизированный реактор с верхнеприводным перемешивающим устройством, скорость перемешивания устанавливается равной 400 об/мин, температура в реакторе поддерживается на уровне 22°C. Процесс экстракции длится 10 минут. После завершения работы мешалки, смесь отстаивается 5 минут после чего водная фаза выгружается через нижний слив реактора. Полученный раствор оксалата железа отправляется на регенерацию щавелевой кислоты известному способу. Затем в реактор добавляется новая порция щавелевой кислоты. После проведения 8

10 15 20

стадии процесса реэкстракции железа, полученный экстракт направляется на реэкстракцию РЗМ серной кислотой концентрацией 2-6 моль/л.

Пример 2. Смесь 100 мл экстракта, насыщенного железом (концентрацией 0,0081 моль/л), иттрием (концентрацией 0,0036 моль/л) и иттербием (концентрацией 0,00071 моль/л), на основе Д2ЭГФК и 400 мл водного раствора щавелевой кислоты (соотношение объемов фаз 1:4) концентрацией 0,5 моль/л загружается в автоматизированный реактор с верхнеприводным перемешивающим устройством, скорость перемешивания устанавливается равной 500 об/мин, температура в реакторе поддерживается на уровне 22°C. Процесс экстракции длится 15 минут. После завершения работы мешалки, смесь отстаивается 7 минут, после чего водная фаза выгружается

25 30

через нижний слив реактора. Полученный раствор оксалата железа отправляется на регенерацию щавелевой кислоты по известному способу. Затем в реактор добавляется новая порция щавелевой кислоты. После проведения 9 стадии процесса реэкстракции железа, полученный экстракт направляется на реэкстракцию РЗМ серной кислотой концентрацией 2-6 моль/л.

35 На фиг. 2 представлена зависимость степени извлечения редкоземельных металлов (иттрия и иттербия) и железа от количества проведенных стадий реэкстракции.

Выявлено, что степень извлечения железа растет с ростом числа стадий обработки экстракта щавелевой кислотой. При 8-ми кратной обработке экстракта содержание железа в экстракте уменьшилось на 99%, в то время как содержание иттрия и иттербия

40

изменилось незначительно (уменьшилось менее чем в 1,05 раза).

Таким образом, способ (фиг. 1) позволяет очистить экстракт на основе Д2ЭГФК от примесей железа (III) не снижая концентрацию иттрия и иттербия в органической фазе экстрагента.

45 (57) Формула изобретения

Способ разделения редкоземельных металлов (РЗМ) иттрия и иттербия от примесей железа (3+), включающий экстракцию катионов иттрия, иттербия и железа (3+) из растворов экстракционной фосфорной кислоты органическим экстрагентом ди-2-

этилгексилфосфорной кислотой в керосине с получением экстракта, насыщенного железом, иттрием и иттербием, и реэкстракцию, отличающийся тем, что в качестве реэкстрагента при реэкстракции используют водный раствор щавелевой кислоты концентрацией от 0,25 до 1 М при соотношении объемов экстракта, насыщенного железом, иттрием и иттербием, и водного раствора щавелевой кислоты 1-2:4, скорости перемешивания от 300 до 500 об/мин, времени перемешивания от 10 до 15 мин и комнатной температуре от 21 до 23°C, с получением очищенного раствора экстракционной фосфорной кислоты, который направляют на производство фосфорных удобрений, и водного раствора оксалата железа, направляемого на регенерацию щавелевой кислоты, при этом очищенный от ионов железа (3+) экстракт направляют на реэкстракцию РЗМ растворами серной кислоты концентрацией от 2 до 6 моль/л, осаждение РЗМ карбонатом натрия, фильтрацию осадка карбонатов РЗМ, промывку и прокаливание с получением оксидов РЗМ, которые направляют на пирометаллургическое рафинирование.

15

20

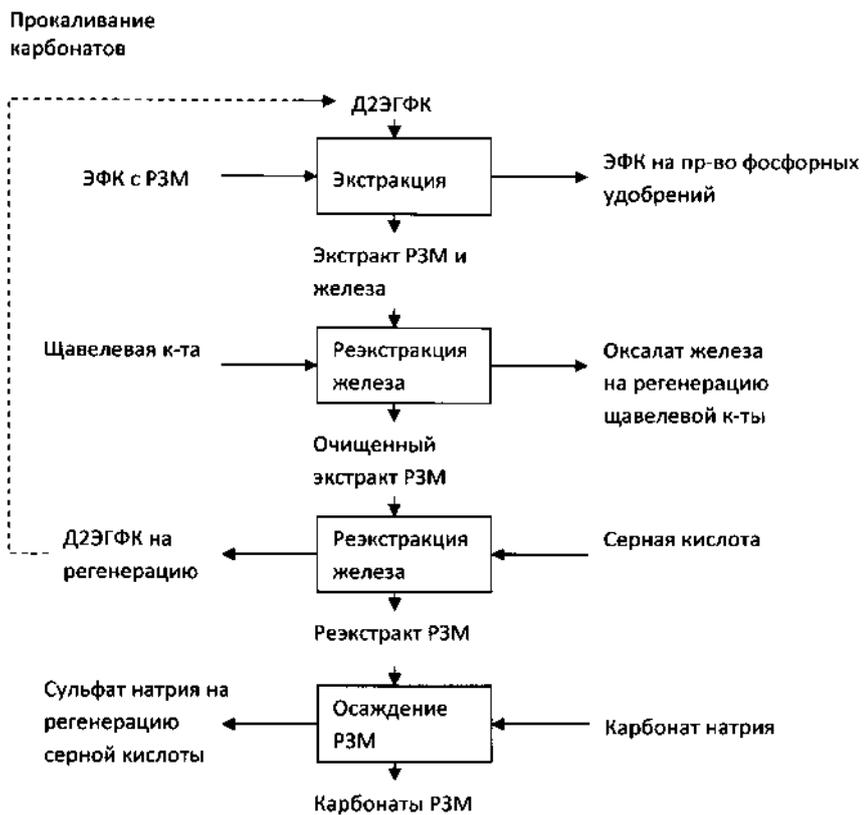
25

30

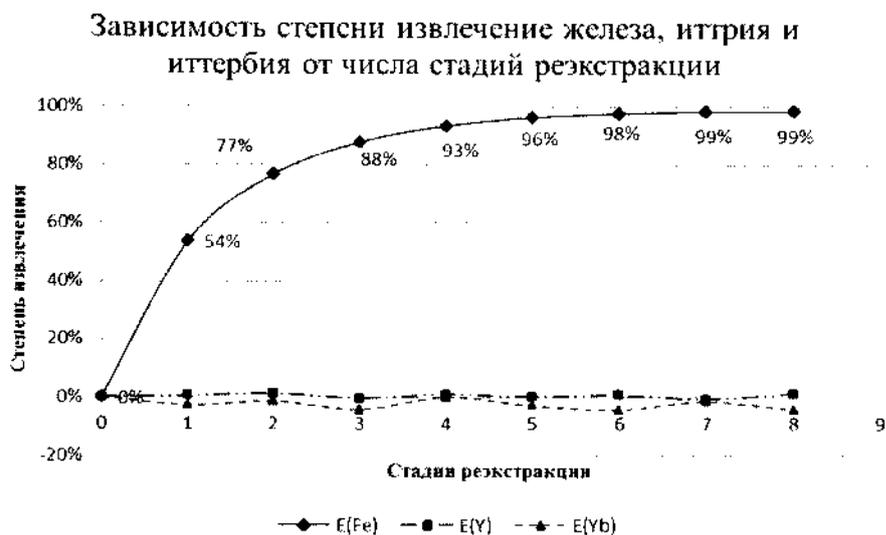
35

40

45



Фиг. 1

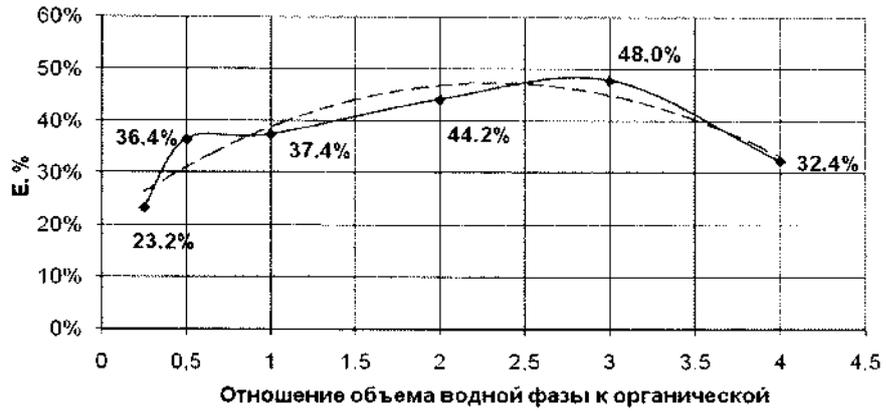


Фиг. 2



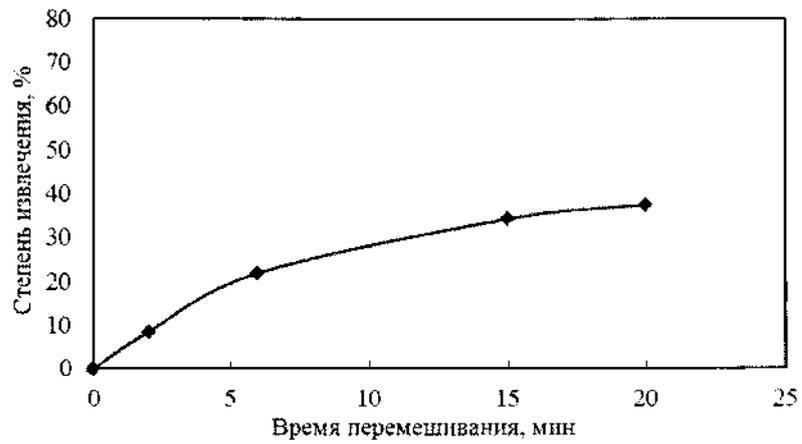
Фиг. 3

Зависимость степени извлечения Fe от соотношения водной и органической фаз



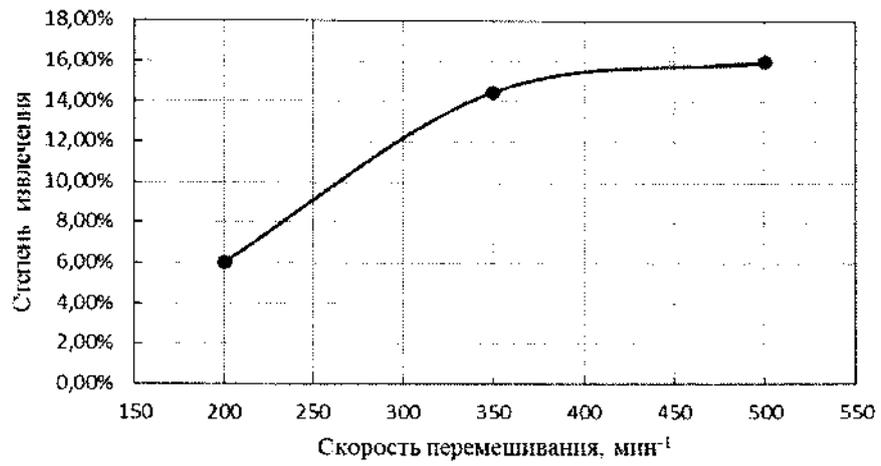
Фиг. 4

Зависимость степени извлечения железа от времени перемешивания



Фиг. 5

Зависимость степени извлечения железа от
скорости перемешивания



Фиг. 6