

# РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



## ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2713766

### СПОСОБ ОТДЕЛЕНИЯ ИТТРИЯ И ИТТЕРБИЯ ОТ ПРИМЕСЕЙ ТИТАНА

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

Авторы: *Черемисина Ольга Владимировна (RU), Виленская Анастасия Викторовна (RU), Сергеев Василий Валерьевич (RU), Федоров Александр Томасович (RU), Алферова Дарья Артемовна (RU)*

Заявка № 2019135740

Приоритет изобретения 06 ноября 2019 г.

Дата государственной регистрации в

Государственном реестре изобретений

Российской Федерации 07 февраля 2020 г.

Срок действия исключительного права

на изобретение истекает 06 ноября 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 (2019.08)

(21)(22) Заявка: 2019135740, 06.11.2019

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
06.11.2019

Дата регистрации:  
07.02.2020

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 06.11.2019

(45) Опубликовано: 07.02.2020 Бюл. № 4

Адрес для переписки:

199106, Санкт-Петербург, В.О., 21 линия, 2,  
федеральное государственное бюджетное  
образовательное учреждение высшего  
образования "Санкт-Петербургский горный  
университет", Патентно-лицензионный отдел

(72) Автор(ы):

Черемисина Ольга Владимировна (RU),  
Виленская Анастасия Викторовна (RU),  
Сергеев Василий Валерьевич (RU),  
Федоров Александр Томасович (RU),  
Алферова Дарья Артемовна (RU)

(73) Патентообладатель(и):

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

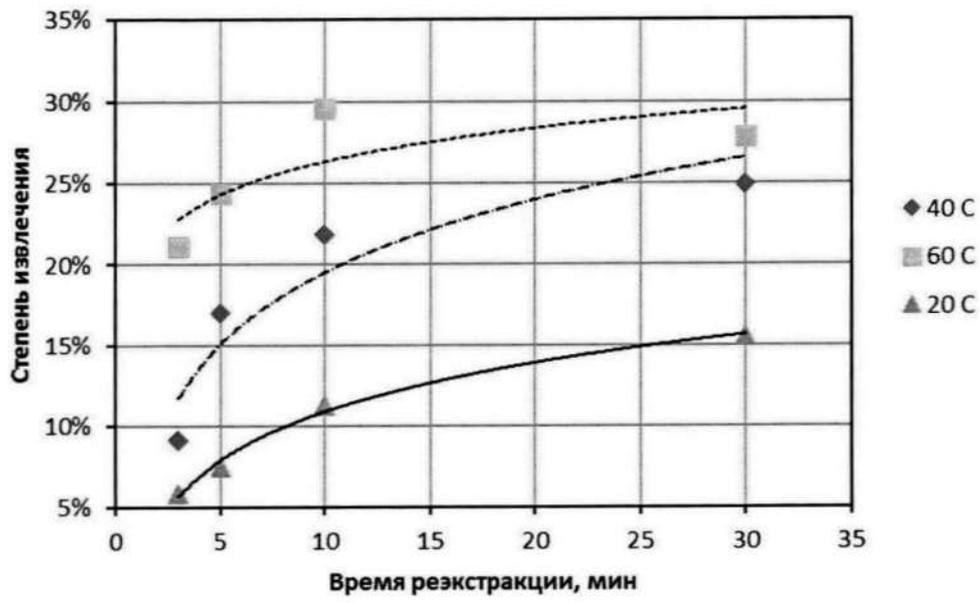
(56) Список документов, цитированных в отчете  
о поиске: RU 2697128 C1, 12.08.2019. RU  
2538863 C2, 10.01.2015. CN 109666792 A,  
23.04.2019. WO 2012149642 A1, 08.11.2012.

## (54) СПОСОБ ОТДЕЛЕНИЯ ИТТРИЯ И ИТТЕРБИЯ ОТ ПРИМЕСЕЙ ТИТАНА

(57) Реферат:

Изобретение относится к гидрометаллургии редких металлов и может быть использовано для получения экстрактов РЗМ с пониженным содержанием титана при переработке экстракционной фосфорной кислоты в процессе производства фосфорных удобрений, а также при переработке сернокислых растворов, содержащих ионы РЗМ и титана. Отделение иттрия и иттербия от примесей титана включает экстракцию катионов иттрия, иттербия и титана из растворов фосфорной кислоты органическим экстрагентом - раствором ди-(2-этилгексил)фосфорной кислоты в керосине. В качестве реэкстрагента используют водный раствор щавелевой кислоты концентрацией от 0,25 до 1 М. Скорость перемешивания от 300 до 500 об/мин. Экстракцию проводят из растворов серной кислоты,

реэкстракцию проводят в 10-14 ступеней при соотношении объемов экстракта, насыщенного титаном, иттрием и иттербием, и водного раствора 0,5-2:1, температуре от 30 до 60°C и времени контакта фаз от 20 до 30 мин с получением очищенного раствора серной кислоты, который направляют на выщелачивание фосфогипса или на экстракцию фосфорной кислоты из апатита. Очищенный от ионов титана экстракт направляют на реэкстракцию РЗМ, а водный раствор титана - на регенерацию щавелевой кислоты и получение соединений титана. Способ позволяет извлечь 90% титана из экстракта на основе ди-(2-этилгексил)фосфорной кислоты при сохранении в нем редкоземельных металлов. 5 ил., 1 табл.



Фиг. 5

RU 2713766 C1

RU 2713766 C1



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(19) **RU** (11)**2 713 766** (13) **C1**

(51) Int. Cl.  
*C22B 59/00* (2006.01)  
*C22B 3/38* (2006.01)

**(12) ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC  
*C22B 59/00* (2019.08)

(21)(22) Application: **2019135740, 06.11.2019**

(24) Effective date for property rights:  
**06.11.2019**

Registration date:  
**07.02.2020**

Priority:

(22) Date of filing: **06.11.2019**

(45) Date of publication: **07.02.2020** Bull. № 4

Mail address:

**199106, Sankt-Peterburg, V.O., 21 liniya, 2,  
federalnoe gosudarstvennoe byudzhethnoe  
obrazovatelnoe uchrezhdenie vysshego  
obrazovaniya "Sankt-Peterburgskij gornyj  
universitet", Patentno-litsenzionnyj otdel**

(72) Inventor(s):

**Cheremisina Olga Vladimirovna (RU),  
Vilenskaya Anastasiya Viktorovna (RU),  
Sergeev Vasilij Valerevich (RU),  
Fedorov Aleksandr Tomasovich (RU),  
Alferova Darya Artemovna (RU)**

(73) Proprietor(s):

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

**(54) METHOD OF SEPARATING YTTRIUM AND YTTERBIUM FROM TITANIUM IMPURITIES**

(57) Abstract:

FIELD: metallurgy.

SUBSTANCE: invention relates to hydrometallurgy of rare metals and can be used for obtaining extracts of rare-earth metals with low content of titanium during processing of extraction phosphoric acid during production of phosphorus fertilizers, as well as during processing of sulfuric acid solutions containing rare-earth metals and titanium. Separation of yttrium and ytterbium from impurities of titanium involves extraction of yttrium, ytterbium and titanium cations from solutions of phosphoric acid with an organic extraction agent – solution of di-2-ethylhexylphosphoric acid in kerosene. Reagent used is aqueous solution of oxalic acid with concentration of 0.25 to 1 M. Mixing speed is 300–500 rpm. Extraction is carried out from solutions of sulfuric acid, re-extraction is carried out in

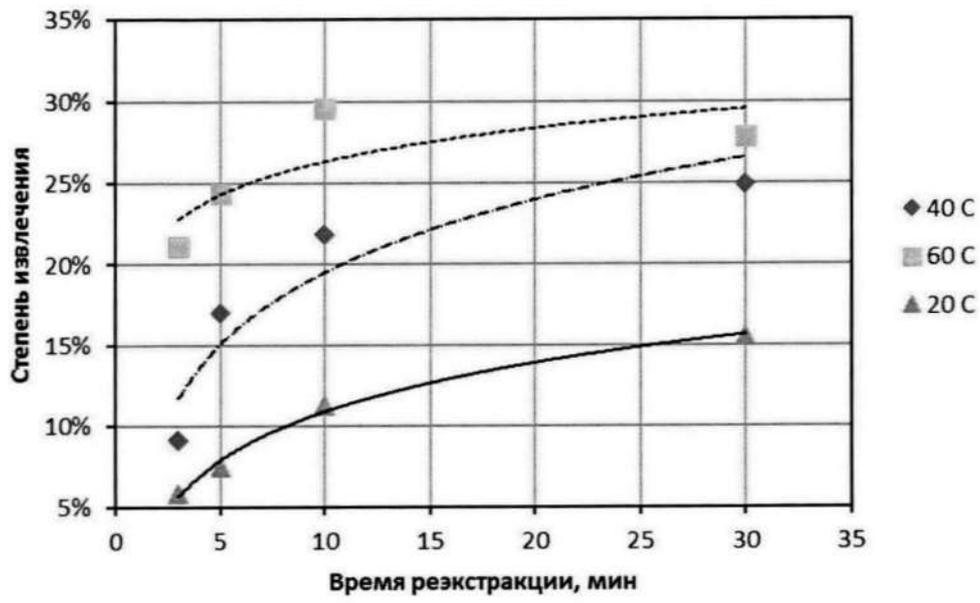
10–14 steps at ratio of volumes of extract saturated with titanium, yttrium and ytterbium, and aqueous solution of 0.5–2:1, temperature of 30–60 °C and phase contact time of 20 to 30 minutes to obtain a purified solution of sulfuric acid, which is sent to leaching phosphogypsum or to extraction of phosphoric acid from apatite. Extracted from titanium ions is fed for re-extraction of rare-earth metals, and aqueous solution of titanium – for regeneration of oxalic acid and obtaining titanium compounds.

EFFECT: method enables extraction of 90 % titanium from an extract based on di-(2-ethylhexyl) phosphoric acid while preserving rare-earth metals therein.

1 cl, 5 dwg, 1 tbl

RU 2 713 766 C1

RU 2 713 766 C1



Фиг. 5

RU 2713766 C1

RU 2713766 C1

Изобретение относится к области гидрометаллургии редких металлов, а именно к способам очистки кислых фосфорорганических экстрагентов от неорганических примесей, а именно солей титана. Изобретение может быть использовано для получения экстрактов редкоземельных металлов (РЗМ) с пониженным содержанием титана при переработке экстракционной фосфорной кислоты в процессе производства фосфорных удобрений, а также при переработке сернокислых растворов, содержащих ионы редкоземельных металлов и титана.

Известен способ очистки органической смеси на основе ди-2-этилгексил фосфорной кислоты (Д2ЭГФК) и трибутилфосфата (ТБФ) в парафине (Труды Кольского научного центра. Химия и материаловедение. - Апатиты: КНЦ, 2018 -. С. 332-336.), содержащей 164 мг/л Sc; 1,8 г/л Ti; 0,02 г/л Fe с использованием водного раствора NaOH и Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> для образования осадка концентрата скандия, взвешенного в водной фазе. Процесс осуществляют при соотношении объемов органической (О) и водной (В) фаз О:В=1:0,75, температуре смеси 60°С в реакторе с механическим перемешиванием. При этом степень реэкстракции титана из органической фазы составляет 93%.

Недостатком способа является возможность образования микроэмульсий и потери Д2ЭГФК за счет взаимодействия экстрагента с ионами натрия.

Известен способ разделения ниобия и титана из органической фазы с применением алифатических спиртов, в частности октанола-1 (Труды Кольского научного центра. Химия и материаловедение. - Апатиты: КНЦ, 2018-. С. 271-274.). Промывку органической фазы осуществляют раствором фтористоводородной кислоты 300 г/л. Для стадии промывки насыщенного экстракта достаточно 10-12 ступеней (в зависимости от требований к товарной продукции - получаемому оксиду ниобия).

Недостатком способа является использование высококонцентрированной плавиковой кислоты, а также нежелательная попутная реэкстракция ионов РЗМ.

Известен способ извлечения скандия из скандийсодержащих растворов, твердый экстрагент (ТВЭКС) для его извлечения и способ получения ТВЭКС (Патент РФ №2417267, опубл. 27.04.2011) реэкстракцию осуществляют, обрабатывая ТВЭКС 2-4 моль/л фтористоводородной кислотой при соотношении водной и органической фаз 1:3.

Недостатком способа является использование фтористоводородной кислоты вместе с титаном в раствор будут переходить ионы редкоземельных металлов.

Известен способ переработки лопаритового концентрата (патент РФ №2211871 от 10.09.2003). Реэкстракцию редких металлов осуществляют с использованием концентрированной 40-71%-й фтористоводородной кислоты. При этом получают фторидные растворы, содержащие не менее 200 г/л по сумме оксидов Ti, Nb и Ta, пригодные для последующей селективной экстракции фторидов ниобия и тантала без предварительного упаривания.

Недостатком способа является отсутствие достаточной селективности для разделения Ti и редкоземельных элементов на стадии реэкстракции.

Известен способ реэкстракции титана из органических растворов Д2ЭГФК с использованием 3% раствора H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> в 1 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. (J. Serb.Chem. Soc. Vol. 67. No. 7 (2002). P. 507-521). Способ осуществляется путем обработки насыщенного титаном экстракта водным раствором перекиси водорода и серной кислоты в течении 20 минут при соотношении органической и водной фаз 1:1. При этом, степень извлечения титана в реэкстракт составила 99,7%.

Недостатком способа является использование высококонцентрированных сильных кислот, что приводит к попутной реэкстракции редкоземельных металлов из органической фазы в раствор и, как следствие, к необходимости дальнейшего разделения

титана и РЗМ из реэкстракта.

Известен способ разделения редкоземельных металлов иттрия и иттербия от примесей железа (3+) (патент РФ №2697128, опубл. 14.03.2019). Способ заключается в обработке экстракта на основе Д2ЭГФК, насыщенного железом и редкоземельными металлами, щавелевой кислотой в концентрации от 0,25 моль/л до 1 моль/л при скорости перемешивания от 300 до 500 об в минуту и при температуре от 21 до 23°C в течении не более 15 минут.

Недостатком способа является невысокая степень извлечения титана, и большее число стадий реэкстракции.

Техническим результатом является 90% извлечение титана из экстракта на основе ди-(2-этилгексил)фосфорной кислоты при сохранении в нем редкоземельных металлов.

Технический результат достигается тем, что экстракцию из растворов серной кислоты, реэкстракция проводится в 10-14 ступеней при соотношении объемов экстракта, насыщенного титаном, иттрием и иттербием, и водного раствора 0,5-2:1, температуре от 30 до 60°C и времени контакта фаз от 20 до 30 мин, получают очищенный раствор серной кислоты, который направляют на выщелачивание фосфогипса либо на экстракцию фосфорной кислоты из апатита, очищенный от ионов титана экстракт, направляемый на реэкстракцию РЗМ и водный раствор титана, направляемый на регенерацию щавелевой кислоты и получение соединений титана.

Способ поясняется следующими фигурами:

фиг. 1 - график зависимости степени извлечения титана от числа ступеней реэкстракции.

фиг. 2 - график зависимости степени извлечения титана от времени реэкстракции при различных оборотах, концентрация щавелевой кислоты 1 мол/л, соотношение объемов фаз В:О=1:1.

фиг. 3 - график зависимости степени извлечения титана от концентрации щавелевой кислоты, 400 об/мин, 20 мин, соотношение объемов фаз В:О=1:1.

фиг. 4 - график зависимости степени извлечения титана от соотношения объемов водной и органической фаз (В:О), 400 об/мин, 20 мин.

фиг. 5 - график зависимости степени извлечения титана от температуры органической фаз, соотношение объемов фаз В:О=1:1, 400 об/мин, 20 мин.

Способ осуществляют следующим образом. 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 титаном, иттрием и иттербием экстракцией из экстракционной фосфорной кислоты (ЭФК), полученной при разложении апатита серной кислотой, или из сернокислых растворов выщелачивания фосфогипса. В результате получают очищенный раствор ЭФК, который направляется на производство фосфорных удобрений, или очищенный раствор серной кислоты, который направляется на выщелачивание фосфогипса либо на экстракцию фосфорной кислоты из апатита, и экстракт, насыщенный титаном и РЗМ. Затем экстракт титана 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. 2), и проводят реэкстракцию титана в 10-14 стадий (фиг. 1) при соотношении объемов экстракта, насыщенного титаном, иттрием и иттербием, и водного раствора 0,5-2:1 (фиг. 4), при температуре от 30 до 60°C (фиг. 5) до достижения равновесия в течение от 20 до 30 мин (фиг. 5). Органический экстракт, содержащий катионы иттербия (III) и иттрия (III) отделяют от водного раствора титана при помощи

делительной воронки или при помощи нижнего слива реактора. Продолжительность разделения фаз не превышает 5 мин. Далее 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. 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 следующим примером.

Процесс реэкстракции проводился в лабораторных условиях. Для этого использовалась реакторная система Parallel Auto-MATE® Reactor System производства компании H.E.L. объемом 200 мл с контролем времени обработки и автоматическим поддержанием заданной температуры и скорости перемешивания. Смесь, содержащая 10 мл экстракта, насыщенного титаном, иттрием и иттербием, на основе Д2ЭГФК и 20 мл водного раствора щавелевой кислоты концентрацией 1 моль/л, загружают в реактор с перемешивающим устройством со скоростью перемешивания 400 об/мин и температуре 40°C. Процесс экстракции длится не менее 20 минут. После завершения перемешивания смесь отстаивается в течение 5 минут, после чего водная фаза отделяется от экстракта при помощи делительной воронки. Затем в реактор добавляется новая порция щавелевой кислоты. Процесс повторяют 12 раз.

Способ поясняется фигурой 1, на которой представлена зависимость степени извлечения редкоземельных металлов (иттрия и иттербия) и титана от количества проведенных стадий реэкстракции.

В таблице 1 представлены значения концентраций титана, иттрия и иттербия в зависимости от числа проведенных стадий реэкстракции.

**Таблица 1 -Зависимость концентрации компонентов экстракта от количества ступеней реэкстракции**

Степень реэкстракции	Содержание в органической фазе, 10 <sup>-4</sup> моль/л		
	Ti	Y	Yb
0	7,29	55,10	8,20
1	6,11	-	-
5	5,76	-	-
8	2,53	-	-
14	0,63	55,10	8,20

В результате степень извлечения титана растет с ростом ступеней реэкстракции щавелевой кислотой, при этом на 14 ступени содержание титана относительно РЗМ составило менее 0,9%. После 14 ступени реэкстракции содержание титана в экстракте упало более чем в 10 раз, в то время как содержание РЗМ не изменилось. Таким образом, способ позволяет проводить очистку экстракта на основе Д2ЭГФК, содержащего редкоземельные металлы, от примесей титана с достижением степени извлечения последнего не менее 90%.

(57) Формула изобретения

Способ отделения иттрия и иттербия от примесей титана, включающий экстракцию

катионов иттрия, иттербия и титана из растворов фосфорной кислоты органическим экстрагентом - раствором ди-2-этилгексилфосфорной кислоты в керосине, в качестве реэкстрагента используют водный раствор щавелевой кислоты концентрацией от 0,25 до 1 М, скорость перемешивания от 300 до 500 об/мин, получение очищенного раствора экстракционной фосфорной кислоты, который направляют на производство фосфорных удобрений, 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, отличающийся тем, что проводят экстракцию из растворов серной кислоты, реэкстракцию проводят в 10-14 ступеней при соотношении объемов экстракта, насыщенного титаном, иттрием и иттербием, и водного раствора 0,5-2:1, температуре от 30 до 60°C и времени контакта фаз от 20 до 30 мин с получением очищенного раствора серной кислоты, который направляют на выщелачивание фосфогипса или на экстракцию фосфорной кислоты из апатита, очищенный от ионов титана экстракт, который направляют на реэкстракцию РЗМ, и водный раствор титана, который направляют на регенерацию щавелевой кислоты и получение соединений титана.

20

25

30

35

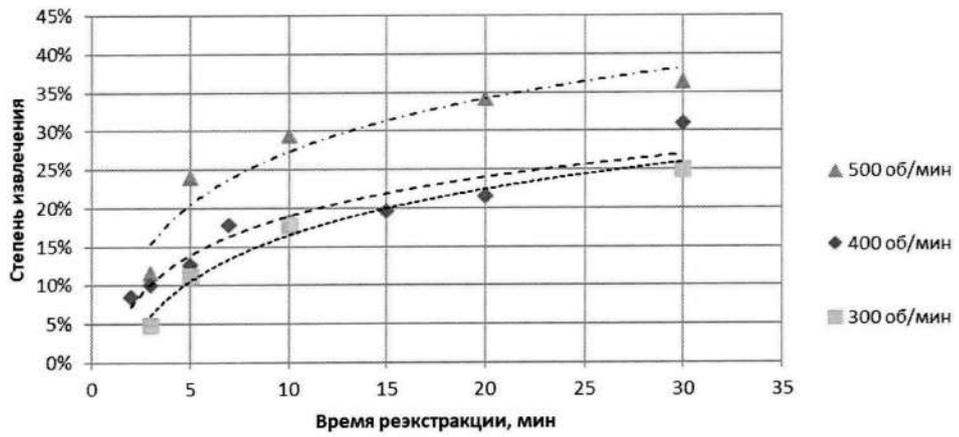
40

45

1



Фиг. 1

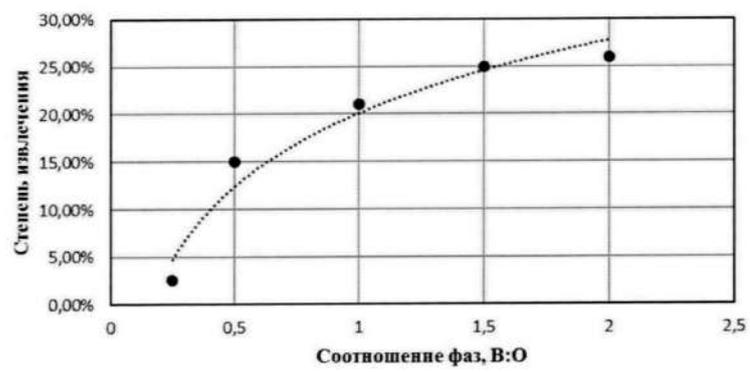


Фиг. 2

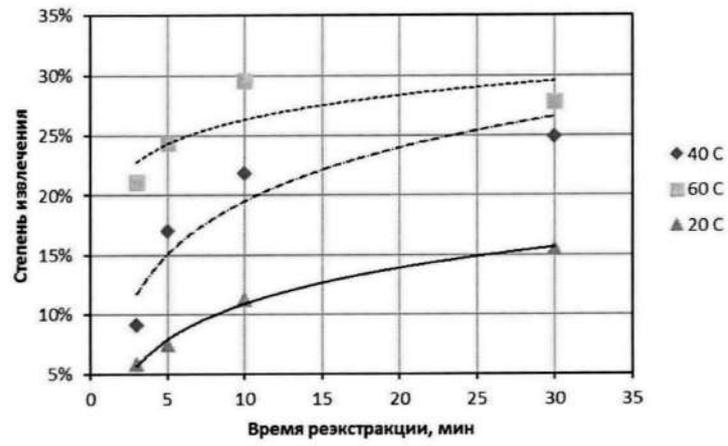
2



Фиг. 3



Фиг. 4



Фиг. 5