

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2752770

СПОСОБ ИЗВЛЕЧЕНИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ (РЗМ) ПРИ ПЕРЕРАБОТКЕ АПАТИТОВОГО КОНЦЕНТРАТА

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

Авторы: *Черемисина Ольга Владимировна (RU), Сергеев Василий Валерьевич (RU), Пономарева Мария Александровна (RU), Лукьянцева Елена Сергеевна (RU)*

Заявка № 2020138791

Приоритет изобретения 27 января 2021 г.

Дата государственной регистрации

в Государственном реестре изобретений

Российской Федерации 03 августа 2021 г.

Срок действия исключительного права

на изобретение истекает 27 января 2041 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 (2021.05); C01F 17/00 (2021.05); C22B 3/26 (2021.05)

(21)(22) Заявка: 2020138791, 27.01.2021

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
27.01.2021Дата регистрации:
03.08.2021

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 27.01.2021

(45) Опубликовано: 03.08.2021 Бюл. № 22

Адрес для переписки:

199106, Санкт-Петербург, В.О., 21 линия, 2,
Патентно-лицензионный отдел

(72) Автор(ы):

Черемисина Ольга Владимировна (RU),
Сергеев Василий Валерьевич (RU),
Пономарева Мария Александровна (RU),
Лукьянцева Елена Сергеевна (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
2019115701 A, 24.11.2020. RU 2443630 C1,
27.02.2012. RU 2713766 C1, 07.02.2020. CN
106119541 A, 16.11.2016.

(54) СПОСОБ ИЗВЛЕЧЕНИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ (РЗМ) ПРИ ПЕРЕРАБОТКЕ АПАТИТОВОГО КОНЦЕНТРАТА

(57) Реферат:

Изобретение относится к гидрометаллургии редкоземельных металлов, в частности к технологии выделения и разделения тяжелых редкоземельных металлов (РЗМ) из производственных растворов при переработке апатитового концентрата с использованием сорбента импрегнированного типа. Экстракционное выделение и разделение тяжелых РЗМ осуществляют из технологического раствора твердым экстрагентом - ди-2-этилгексилфосфорной кислотой (ТВЭКС-Д2ЭГФК), с соотношением фаз Т:Ж = 1:5-1:25, при скорости перемешивания от 60 до 90 кач./мин, времени контакта фаз от 5 до 60 мин и температуре от 298 до 330 К. Полученный раствор фильтруют с получением ТВЭКС-Д2ЭГФК и технологического раствора. Затем ТВЭКС-Д2ЭГФК помещают в сорбционную колонку и пропускают элюент, в качестве которого

используют щавелевую кислоту 1М, и получают очищенный экстракт ТВЭКС-Д2ЭГФК и раствор железа и титана, который направляют на регенерацию для повторного использования. Через очищенный экстракт ТВЭКС-Д2ЭГФК пропускают последовательно растворы серной кислоты различной концентрации, с получением водных фаз, содержащих индивидуальные РЗМ, и очищенного ТВЭКС-Д2ЭГФК, который возвращают на экстракцию, причем сначала выделяют диспрозий раствором серной кислоты концентрацией 1 М, затем иттрий и эрбий - 2 М и последний иттербий - 4 М. Способ позволяет получить растворы индивидуальных соединений РЗМ тяжелой группы со степенью извлечения из технологических растворов переработки апатитового концентрата не менее 90%. 7 ил., 3 табл., 1 пр.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.
C22B 59/00 (2006.01)
C01F 17/00 (2006.01)
C22B 3/26 (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC

C22B 59/00 (2021.05); C01F 17/00 (2021.05); C22B 3/26 (2021.05)(21)(22) Application: **2020138791, 27.01.2021**(24) Effective date for property rights:
27.01.2021Registration date:
03.08.2021

Priority:

(22) Date of filing: **27.01.2021**(45) Date of publication: **03.08.2021** Bull. № 22

Mail address:

**199106, Sankt-Peterburg, V.O., 21 liniya, 2,
Patentno-litsenziionnyj otdel**

(72) Inventor(s):

**Cheremisina Olga Vladimirovna (RU),
Sergeev Vasilii Valerevich (RU),
Ponomareva Mariia Aleksandrovna (RU),
Lukiantseva Elena Sergeevna (RU)**

(73) Proprietor(s):

**federalnoe gosudarstvennoe biudzhethnoe
obrazovatelnoe uchrezhdenie vysshego
obrazovaniia «Sankt-Peterburgskii gornyi
universitet» (RU)**(54) **METHOD FOR EXTRACTION OF RARE EARTH METALS (REM) WHEN PROCESSING APATITE CONCENTRATE**

(57) Abstract:

FIELD: hydrometallurgy.

SUBSTANCE: invention relates to the hydrometallurgy of rare earth metals, in particular to the technology of isolation and separation of heavy rare earth metals (REM) from production solutions during the processing of apatite concentrate using an impregnated sorbent. Extraction isolation and separation of heavy REM are carried out from the technological solution with a solid extractant, di-2-ethylhexylphosphoric acid (D2EHPA), with a phase ratio T:L = 1:5-1:25, at a mixing speed of 60 to 90 sways/min, a phase contact time of 5 to 60 minutes and a temperature of 298 to 330 K. The resulting solution is filtered to obtain D2EHPA and a technological solution. Then D2EHPA is placed in a sorption column and an eluent is passed, as which oxalic acid, 1M is

used, and a purified extract of D2EHPA and a solution of iron and titanium are obtained, which is sent for regeneration for reuse. Solutions of sulfuric acid of various concentrations are passed successively through the purified extract of D2EHPA, to obtain aqueous phases containing individual REM, and purified D2EHPA, which is returned for extraction, and first dysprosium is isolated with a solution of sulfuric acid concentration of 1 M, then yttrium and erbium 2 M and the last ytterbium, 4 M.

EFFECT: invention makes it possible to obtain solutions of individual REM compounds of the heavy group with a degree of extraction from technological solutions for processing apatite concentrate of at least 90%.

1 cl, 7 dwg, 3 tbl, 1 ex

RU 2 752 770 C1

RU 2 752 770 C1

Изобретение относится к области гидрометаллургии редкоземельных металлов и комплексной переработки техногенных отходов, разработке научных основ технологии извлечения, концентрирования и очистки стратегически значимых редкоземельных элементов тяжелой группы, неодима и иттрия из производственных растворов при переработке апатитового концентрата, другого природного и техногенного обедненного сырья с использованием сорбентов импрегнированного типа.

Известен способ разделения радиоактивных (Am и Cm) и редкоземельных элементов с использованием твердофазного экстрагента ТВЭКС-Д2ЭГФК (патент JP №3889322B2, опубл. 07.03.2007) из азотнокислых растворов выщелачивания радиоактивных отходов в концентрационном диапазоне 0,1-1 М HNO_3 с последовательным элюированием 1-6 М HNO_3 . Выявлено значительное снижение коэффициентов распределения элементов на примере Gd от 12000 до 3 при увеличении концентрации азотной кислоты от 0,1 до 1 М.

Недостатком предложенного способа являются низкие показатели извлечения и разделения смежных РЗМ в системах повышенной кислотности. Использование высококонцентрированных растворов азотной кислоты в качестве элюента сопряжено со сложностью получения соединений РЗМ и экономически нецелесообразно.

Известен способ извлечения РЗМ из сернокислых растворов с помощью ди-2-этилгексилфосфорной кислоты (Д2ЭГФК) (патент CN №1721559, опубл. 14.03.2007), который включает следующие стадии: экстракцию РЗМ из 0,05-0,6 моль/л сернокислых растворов с использованием Д2ЭГФК, проведение реэкстракции соляной кислотой для получения рафината, обогащенного гадолинием, европием, самарием с последующей нейтрализацией до значения pH 2-5; затем экстракцию лантана, церия, празеодима, неодима, с использованием омыленным Д2ЭГФК с дальнейшим получением оксидов лантана, церия, празеодима, неодима, самария, европия и гадолиния высокой чистоты.

Недостатками данного способа являются неучтенное влияние примесных анионов (сульфат-, фосфат-ионов), содержащихся в растворе после обжига, на процесс извлечения и разделения РЗМ; высокая концентрация примесей железа в концентрате редкоземельных металлов в результате неполного разделения, а также техническая сложность исполнения способа.

Известен способ получения и селективного отделения Gd (III) от ионов Sm (III) в азотнокислом растворе экстракцией фосфорорганическими экстрагентами (ТБФ, Cyanex 272, Д2ЭГФК) (Asadollahzadeh, M., Torkaman, R., Torab-Mostaedi, M., Hemmati, A., & Ghaemi, A. (2020). High performance separation of gadolinium from samarium with the imidazolium ionic liquid through selective complexation of organophosphorus extractants. Environmental Technology & Innovation, 100979.). Высокая степень извлечения гадолиния 97,1% обеспечивалась использованием органической фазы, имеющий состав: 0,18, 0,017 и 0,019 моль/л ТБФ, Cyanex 272 и Д2ЭГФК при pH 0,8. Коэффициент разделения (Gd \square Sm) с учетом добавки Cyanex 272 составил 8,47. Без добавления ионной жидкости Cyanex 272 коэффициент разделения незначителен.

Недостатком данного способа являются значительные потери экстрагентов за счет высокой растворимости ТБФ в водной фазе и, соответственно, сложность поддержания необходимого состава органической фазы для стабильного разделения металлов.

Известен способ экстракционного извлечения РЗМ из растворов выщелачивания фосфогипса (A. Soukeur, A. Szymczyk, Y. Berbar, M. Amara, Extraction of rare earth elements from waste products of phosphate industry, Separation and Purification Technology (2020)), который включает использование двух фосфорорганических экстрагентов - триоктилфосфиноксид (ТОФО) и Д2ЭГФК различных концентраций в хлороформе.

Полное извлечение Eu, Gd, Y и Yb достигнуто использованием 0,3М ТОРО. Степень извлечения легких редкоземельных элементов (LREEs), La и Ce, составила 38 и 55% соответственно. Несмотря на более низкую степень извлечения РЗМ при использовании Д2ЭГФК по сравнению с ТОРО, применение Д2ЭГФК обеспечило получение трех

5 фракций РЗМ: легкой (La и Ce), средней (Eu и Gd) и тяжелой (Y и Yb).

Недостатком способа является использование экологически небезопасного разбавителя и использование труднодоступного экстрагента ТОФО.

Известен способ извлечения редкоземельных металлов при переработке апатитового концентрата (патент РФ № 2640479, опубл. 09.01.2018), согласно которому, выделение

10 РЗМ проводится из производственных растворов, полученных при переработке апатитового концентрата серной кислотой. РЗМ извлекают с помощью экстрагента Д2ЭГФК различной концентрации с поэтапным разделением на три концентрата лантаноидов, содержащих тяжелую группу РЗМ: Yb, Er, Y, Dy, Ho, Tb, среднюю: Gd, Eu, Sm, и легкую: Nd, Pr, Ce, La. Для выделения тяжелой группы используют Д2ЭГФК

15 концентрацией 0,54М, средней - 1,35М и легкой группы - 2,8М.

К недостаткам способа можно отнести использование легковоспламеняющегося, летучего и токсичного разбавителя - керосина; образование межфазной эмульсии и высокие показатели извлечения железа в органическую фазу. Не предусмотрено

20 разделение на индивидуальные компоненты внутри группы. Техническим результатом изобретения являются растворы индивидуальных соединений РЗМ тяжелой группы со степенью извлечения из технологических растворов переработки апатитового концентрата не менее 90%.

Технический результат достигается тем, что экстракционное выделение и разделение тяжелых РЗМ осуществляют из технологического раствора твердым экстрагентом

25 ТВЭКС-Д2ЭГФК с соотношением фаз Т:Ж = 1:5-1:25, при скоростью перемешивания от 60 до 90 кач./мин, времени контакта фаз от 5 до 60 мин и температуре от 298 до 330 К, полученный раствор фильтруют с получением ТВЭКС-Д2ЭГФК и технологического раствора отправляют на дальнейшую переработку, затем ТВЭКС-Д2ЭГФК помещают

30 в сорбционную колонку и пропускают элюент, в качестве которого используют щавелевую кислоту 1М, и получают очищенный экстракт ТВЭКС-Д2ЭГФК и раствор железа и титана, который направляют на регенерацию для повторного использования, через очищенный экстракт ТВЭКС-Д2ЭГФК пропускают последовательно растворы серной кислоты различной концентрации, сначала выделяют диспрозий раствором серной кислоты концентрацией 1 М, затем иттрий и эрбий - 2 М и последний иттербий

35 - 4 М, с получением водных фазы содержащих индивидуальные РЗМ, которые направляют на дальнейшую переработку и очищенный ТВЭКС-Д2ЭГФК, который возвращают на экстракционную стадию.

Способ поясняется следующими фигурами:

40 фиг.1 - схема экстракционного выделения тяжелых РЗМ из технологического раствора переработки апатитового концентрата;

фиг.2 - график зависимости степени извлечения РЗМ из технологического раствора от времени контакта фаз при различной скорости перемешивания;

фиг.3 - график зависимости степени извлечения РЗМ из технологического раствора от времени контакта фаз при различной температуре;

45 фиг.4 - график зависимости степени извлечения РЗМ из технологического раствора от соотношения фаз;

фиг.5 - график зависимости степени извлечения иттрия и железа (3+) из технологического раствора от времени контакта фаз;

фиг.6 - график изотермы экстракции РЗМ ТВЭКС-Д2ЭГФК из технологического раствора;

фиг.7 - график изотермы насыщения ТВЭКС-Д2ЭГФК до и после элюирования H_2SO_4 .

5 Способ осуществляют следующим образом. Технологический раствор направляют на стадию твердофазной экстракции (фиг. 1). В качестве материалов, обеспечивающих процесс твердофазной экстракции, используют пористые инертные носители на основе полистирольной матрицы, импрегнированные экстрагентом-ди-2-этилгексилфосфорной кислотой (ТВЭКС-Д2ЭГФК), которые представляют собой сферические непрозрачные
10 гранулы белого цвета; массовая доля рабочей фракции не менее 97 %; размер гранул рабочей фракции от 0,63 до 2,5 мм; механическая прочность не менее 96 %; массовая доля фосфора не менее 5,3 %.

15 В качестве технологических растворов могут использоваться производственные растворы фосфорной кислоты, которые получаются в результате сернокислотной переработки апатита при производстве фосфорных удобрений. Производственные растворы имеют следующий состав: L_n (0,07-0,1%), где L_n - сумма РЗМ, P_2O_5 (16-28%), SO_3 (1,3-1,5%), Al_2O_3 (0,1-0,2%), CaO (0,3-0,8%), Fe_2O_3 (0,1-0,2%), SiO_2 (0,7-1,4%), F (0,8-1,1%).

20 Технологический раствор смешивают с ТВЭКС-Д2ЭГФК в термостатируемом перемешивателе, оснащенный регуляторами температуры и скорости перемешивания. Экстракция проводится в течение от 5 до 60 минут при скорости перемешивания от 60 до 90 кач/мин, при температуре процесса экстракции от 298 до 330 К. Соотношение жидкой фазы к твердой 1:5 - 1:25.

25 После экстракции полученный раствор пропускают через сито, которое используется для сорбционных процессов и получают ТВЭКС-Д2ЭГФК и технологический раствор. Технологический раствор поступает на извлечение легких и средних РЗМ, либо на другие технологические операции.

30 Полученный ТВЭКС-Д2ЭГФК помещают в сорбционную колонку. Через слой сорбента пропускают элюент. Скорость пропускания, не менее 0,3 об/мин, задается использованием перистальтического насоса, очищают от сопутствующих в технологических растворах примесей - железа (III) и титана - при помощи 1М раствора щавелевой кислоты и получают очищенный экстракт ТВЭКС-Д2ЭГФК и раствор железа и титана. Полученный раствор железа и титана направляют на регенерацию
35 для повторного использования.

40 Через очищенный экстракт ТВЭКС-Д2ЭГФК пропускают последовательно растворы серной кислоты различной концентрации в качестве элюента. На первом этапе выделяют диспрозий раствором серной кислоты концентрацией 1 М, затем иттрий и эрбий -2 М и в последнюю очередь иттербий - 4 М. Разделение металлов обусловлено различной прочностью образуемых комплексных соединений. Эффективное разделение иттрия от эрбия обусловлено значительным превышением его содержания в реэкстракте (в среднем на 2 порядка). Водные фазы, содержащие индивидуальные РЗМ, направляют на дальнейшую переработку. Очищенный ТВЭКС-Д2ЭГФК возвращают на
45 экстракционную стадию.

Способ поясняется следующими примерами. Контакт фаз при твердофазной экстракции в статическом режиме осуществляется при помощи термостатируемого перемешивателя Shaking Incobator 3032 производства компании GFL, оснащенного регуляторами температуры и скорости перемешивания. Водную фазу и сорбент

перемешивают в конических колбах объемом 250 мл. После проведения процесса твердый материал отделяют от водной фазы при помощи сита, используемого для сорбционных процессов.

5 Зависимость степени извлечения РЗМ от скорости перемешивания иллюстрирует фиг.2. Независимо от скорости перемешивания равновесие в системе устанавливается за 1 час, однако с увеличением числа оборотов процесс незначительно интенсифицируется.

Зависимости степени извлечения РЗМ от температуры и соотношения фаз приведены на фиг.3 и фиг.4 соответственно.

10 При уменьшении соотношении фаз Т:Ж от 1:25 до 1:5 наблюдается повышение степени извлечения РЗМ от 42 до 93%.

На фиг.5 представлены результаты совместной сорбции иттрия и железа из технологического фосфорнокислого раствора с использованием ТВЭКС-Д2ЭГФК. Отмечается увеличение коэффициента разделения Y/Fe от 15,1 до 23,2 по сравнению с жидкостной экстракцией.

На этапе экстракционного извлечения происходит отделение тяжелой группы РЗМ (Yb÷Dy). Полученные коэффициенты распределения РЗМ представлены в таблице 1.

Таблица 1 - Коэффициенты распределения РЗМ из ЭФК в органическую фазу

20

| D_Y | D_{Yb} | D_{Er} | D_{Dy} | D_{Eu} |
|-------|----------|----------|----------|----------|
| 7,4 | 56,6 | 6,3 | 1,3 | 0,3 |

При использовании ТВЭКС-Д2ЭГФК построены изотермы экстракционного извлечения из модельных растворов экстракционной фосфорной кислоты (фиг. 6). На основании полученных изотерм рассчитаны показатели селективного извлечения РЗМ тяжелой группы (таблица 2).

25

Таблица 2 - Коэффициенты разделения пар тяжелых РЗМ при исходных концентрациях, моделирующих состав технологических растворов фосфорной кислоты

30

| $\beta_{Yb/Er}$ | $\beta_{Er/Dy}$ | $\beta_{Dy/Eu}$ | $\beta_{Yb/Eu}$ |
|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| 9,0 | 4,8 | 3,7 | 162,7 |

Полученный ТВЭКС-Д2ЭГФК очищают от сопутствующих в технологических растворах примесей - железа (III) и титана - при помощи 1М раствора щавелевой кислоты и получают очищенный экстракт ТВЭКС-Д2ЭГФК и раствор железа и титана. Степень извлечение примесных компонентов в сумме составляет менее 10%. Полученный раствор железа и титана направляют на регенерацию для повторного использования.

35

После очистки и промывки ТВЭКС осуществляют элюирование 1-4М серной кислотой в динамическом режиме (таблица 3). Через слой сорбента пропускают растворы до полной регенерации ТВЭКС. Последовательно получают растворы диспрозия, иттрия и иттербия. Затем полученные растворы направляют на дальнейшую переработку.

40

Промытый ТВЭКС-Д2ЭГФК направляют на повторное использование.

Таблица 3 - Очистка ТВЭКС-Д2ЭГФК и выделение РЗМ на стадии элюирования растворами серной и щавелевой кислот

45

| Промывочный раствор (растворы элюирования) | Содержание РЗМ и примесных металлов в элюате | Содержание РЗМ и примесных металлов в экстракте ТВЭКС-Д2ЭГФК |
|--|--|--|
| - | - | Dy, Y, Er, Yb, Ti, Fe |
| 1 м H ₂ C ₂ O ₄ | Ti, Fe | Dy, Y, Er, Yb |
| 1м H ₂ SO ₄ | Dy | Y, Er, Yb |
| 2м | Y, Er | Yb |

| | | |
|----|----|---|
| 4м | Уь | - |
|----|----|---|

Полученные значения ёмкости до промывки и после повторного насыщения не изменяются, что свидетельствует о полной регенерации и незначительных потерях активного вещества при повторном использовании ТВЭКС (фиг. 7).

5 Разработанные экологически безопасные технологические решения позволяют снизить наличие примесных компонентов в целевых компонентах без изменения физико-химических свойств целевого продукта фосфорных удобрений - фосфорных кислот.

(57) Формула изобретения

10 Способ выделения тяжелых редкоземельных металлов (РЗМ) при переработке апатитового концентрата, включающий экстракцию РЗМ из технологического раствора, отличающийся тем, что экстракционное выделение и разделение тяжелых РЗМ осуществляют из технологического раствора твердым экстрагентом - ди-2-этилгексилфосфорной кислотой (ТВЭКС-Д2ЭГФК), с соотношением фаз Т:Ж = 1:5-1:
15 25, при скорости перемешивания от 60 до 90 кач./мин, времени контакта фаз от 5 до 60 мин и температуре от 298 до 330 К, полученный раствор фильтруют с получением ТВЭКС-Д2ЭГФК и технологического раствора, затем ТВЭКС-Д2ЭГФК помещают в сорбционную колонку и пропускают элюент, в качестве которого используют щавелевую кислоту 1М, и получают очищенный экстракт ТВЭКС-Д2ЭГФК и раствор железа и
20 титана, который направляют на регенерацию для повторного использования, а через очищенный экстракт ТВЭКС-Д2ЭГФК пропускают последовательно растворы серной кислоты различной концентрации, с получением водных фаз, содержащих индивидуальные РЗМ, и очищенного ТВЭКС-Д2ЭГФК, который возвращают на экстракцию, причем сначала выделяют диспрозий раствором серной кислоты
25 концентрацией 1 М, затем иттрий и эрбий - 2 М и последний иттербий - 4 М.

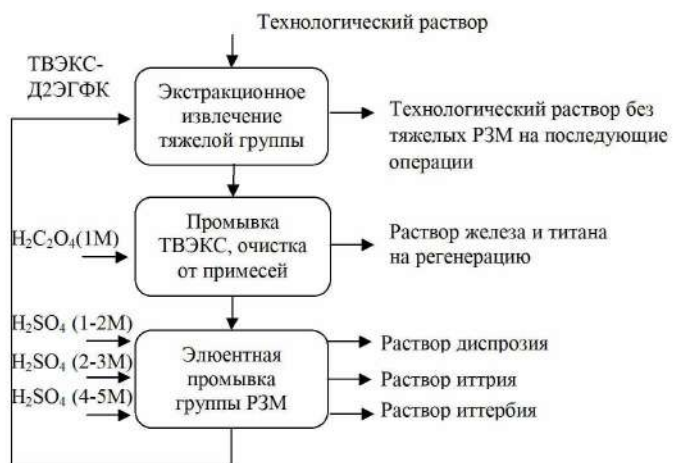
30

35

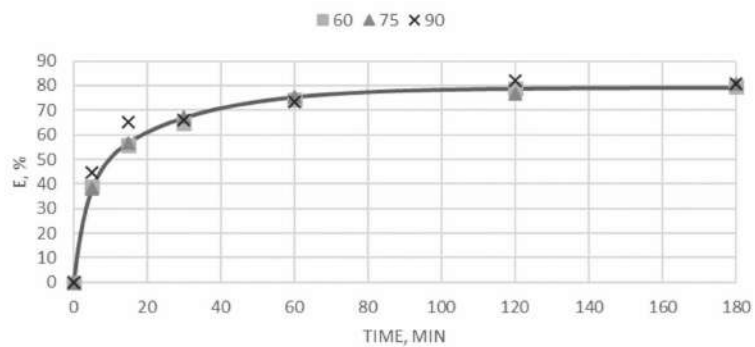
40

45

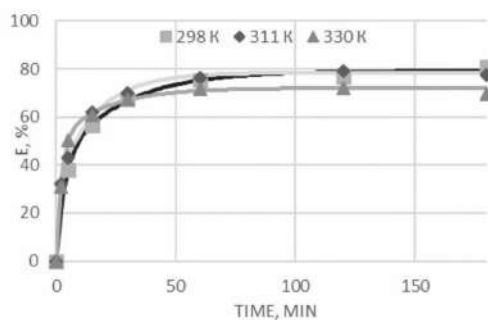
1



Фиг. 1

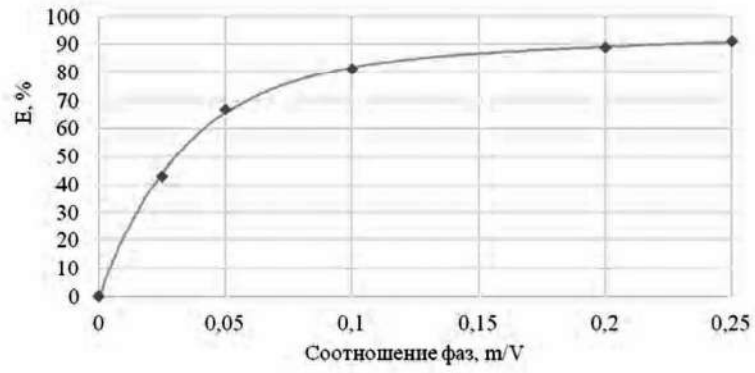


Фиг. 2

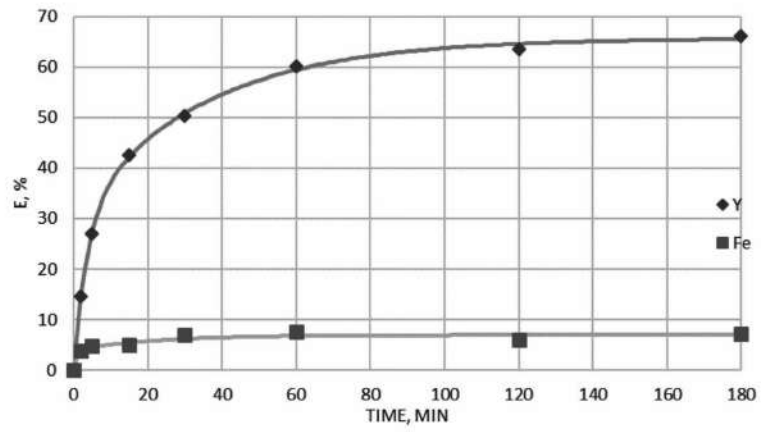


Фиг. 3

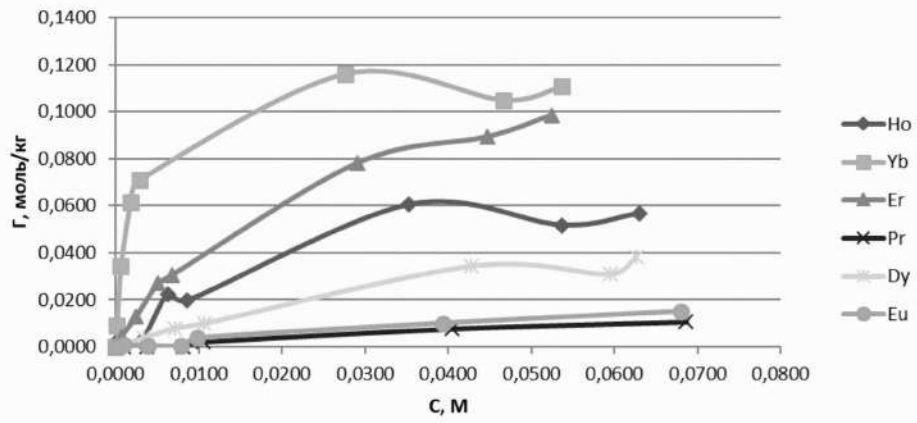
2



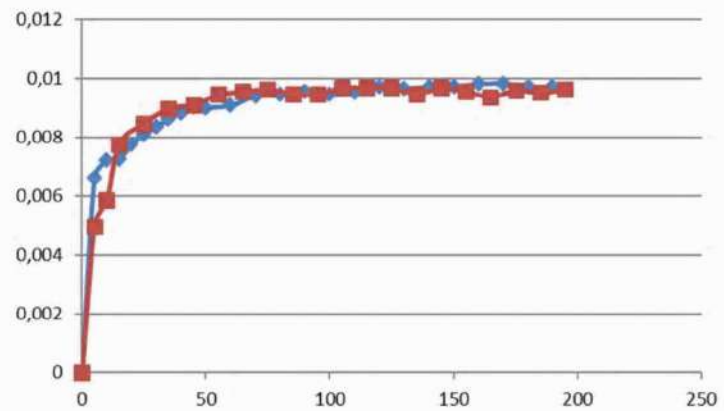
Фиг. 4



Фиг.5



Фиг. 6



Фиг. 7