



**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2010154353/02, 29.12.2010

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
29.12.2010

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 29.12.2010

(45) Опубликовано: 27.09.2012 Бюл. № 27

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: СМИРНОВ Д.И. и др. Сорбционное извлечение редкоземельных элементов, иттрия и алюминия из красных шламов // Цветные металлы. - 2002. №8, с.64-69. SU 1359963 A1, 30.03.1990. RU 2062810 C1, 27.06.1996. PL 272533 A, 20.02.1989. EP 0522234 A1, 13.01.1993. EP 0265547 A1, 04.05.1988. US 2783125 A, 26.02.1957.

Адрес для переписки:

620002, г.Екатеринбург, ул. Мира, 19,
ФГАОУ ВПО "УрФУ имени первого
Президента России Б.Н. Ельцина"

(72) Автор(ы):

**Рычков Владимир Николаевич (RU),
Кириллов Евгений Владимирович (RU),
Смирнов Алексей Леонидович (RU),
Дементьев Алексей Андреевич (RU),
Попонин Николай Анатольевич (RU)**

(73) Патентообладатель(и):

**Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего
профессионального образования
"Уральский федеральный университет имени
первого Президента России Б.Н. Ельцина"
(RU)**

(54) СПОСОБ ИЗВЛЕЧЕНИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ИЗ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ И ПРОДУКТИВНЫХ РАСТВОРОВ

(57) Реферат:

Изобретение относится к гидрометаллургии редких металлов, в частности к способу извлечения редкоземельных элементов при комплексной переработке технологических и продуктивных растворов, и может быть использовано в технологии получения концентратов редкоземельных элементов. Способ извлечения редкоземельных элементов из технологических и продуктивных растворов, содержащих железо (III) и алюминий, с pH 0.5÷2.5, включает сорбцию редкоземельных

элементов сульфокатионитом. В качестве сульфокатионита используют микропористый сульфокатионит на основе сверхсшитого полистирола, имеющего размер микропор 1-2 нм. Технический результат заключается в высокой эффективности процесса за счет большей сорбционной емкости упомянутого сульфокатионита, высокой кинетике сорбции и селективности, что приводит к улучшению последующего качества элюатов и упрощению процесса их дальнейшей переработки. 5 табл., 5 пр.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.
C22B 59/00 (2006.01)
C22B 3/24 (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21)(22) Application: **2010154353/02, 29.12.2010**

(24) Effective date for property rights:
29.12.2010

Priority:

(22) Date of filing: **29.12.2010**

(45) Date of publication: **27.09.2012 Bull. 27**

Mail address:

**620002, g.Ekaterinburg, ul. Mira, 19, FGAOU
VPO "UrFU imeni pervogo Prezidenta Rossii B.N.
El'tsina"**

(72) Inventor(s):

**Rychkov Vladimir Nikolaevich (RU),
Kirillov Evgenij Vladimirovich (RU),
Smirnov Aleksej Leonidovich (RU),
Dement'ev Aleksej Andreevich (RU),
Poponin Nikolaj Anatol'evich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Federal'noe gosudarstvennoe avtonomnoe
obrazovatel'noe uchrezhdenie vysshego
professional'nogo obrazovanija "Ural'skij
federal'nyj universitet imeni pervogo Prezidenta
Rossii B.N. El'tsina" (RU)**

(54) **METHOD OF EXTRACTION OF RARE-EARTH ELEMENTS FROM TECHNOLOGICAL AND PRODUCTIVE SOLUTIONS**

(57) Abstract:

FIELD: metallurgy.

SUBSTANCE: method for extracting rare-earth elements from the technological and productive solutions containing iron (III) and aluminium, with a pH-0.5÷2.5, includes the sorption of rare-earth elements with strong-acid cation resin. As the strong-acid cation resin the microporous strong-acid cation resin is used based on hypercrosslinked polystyrene

having a size of micropores 1-2 nm.

EFFECT: higher efficiency of the process due to greater sorption capacity of the said strong-acid cation resin, high kinetics of sorption and selectivity, improvement of the subsequent quality of eluates and simplification of the process of their further processing.

5 tbl, 5 ex

Изобретение относится к гидрометаллургии редких металлов, в частности к области извлечения редкоземельных элементов (РЗЭ) при комплексной переработке технологических и продуктивных растворов, и может быть использовано в технологии получения концентратов РЗЭ.

В связи с восстановлением редкоземельной промышленности в России актуальной становится задача попутного извлечения редкоземельных элементов (РЗЭ) в черной, цветной и редкометалльной промышленности, а также вовлечение в переработку нетрадиционного сырья. Особенности данных источников являются, как правило, низкие содержания РЗЭ и сложный химический состав. В этой связи многие отработанные промышленностью технологии концентрирования и извлечения РЗЭ оказываются непригодными и малопродуктивными. Кроме того, выбор метода извлечения РЗЭ зачастую связан с невозможностью изменения химического состава технологических полупродуктов в замкнутых технологиях.

Сорбционное извлечение РЗЭ представляется наиболее целесообразным на этапе первичного концентрирования. Серьезной проблемой при сорбционном извлечении РЗЭ из технологических и продуктивных растворов с $\text{pH } 0,5 \div 2,5$ является присутствие в них большого количества железа(III) и Al, т.к. известно, что такая среда является неселективной для отделения железа(III) и Al (как наиболее мешающих примесей) от РЗЭ, как на стадии сорбции, так и на стадии десорбции [Большаков К.А. Химия и технология редких и рассеянных элементов. Ч.2 - М.: Высшая школа. 1976. - 360 с.]. На практике задача извлечения РЗЭ из таких растворов решается путем гидролитического осаждения железа(III) и Al щелочными агентами [Мурсалимова М.Л., Строева Э.В. Определение равновесных параметров сорбции ионов иттрия и лантана из минерализованных растворов и железосодержащих пульп на карбоксильный катионит КБ-4 гелевого типа. // Вестник ОГУ, №5, 2006, с.86-90]. К недостаткам этого способа следует отнести большие потери РЗЭ (20÷25%) вследствие соосаждения с гидроксидами железа(III) и Al, использование крепких растворов осадителей, большой их расход, образование трудноперерабатываемых сбросных вод.

Другой способ - это предварительное восстановление в растворе с $\text{pH } 0,5 \div 2,5$ наиболее мешающей примеси железа(III) до железа(II) железной стружкой, мочевиной, сульфитом натрия и т.д. При такой организации процесса выбор сорбционных систем со значительными коэффициентами разделения железа(II) и РЗЭ гораздо шире [А.с. 2070595. Способ извлечения церия / Шевчук Иван Алексеевич, Симонова Тамара Николаевна, Рокун Антонина Николаевна // Опубл. 20.12.1996]. Недостатком этого способа является изменение химического состава технологических растворов с большим расходом реагентов-восстановителей.

В то же время на ряде производств поддержание высокой концентрации растворенного железа(III) продиктовано технологической необходимостью, т.к. его присутствие способствует повышению выщелачивающей (окислительной) способности растворов [Е.А.Толстов. Физико-химические геотехнологии освоения месторождений урана и золота в Кызылкумском регионе. - М.: МГГУ. 1999. - 331 с.]. Поэтому разработка способа селективного извлечения РЗЭ из растворов с $\text{pH } 0,5 \div 2,5$, содержащих железо(III) и Al без изменения химического состава растворов, является чрезвычайно актуальной задачей.

Известен способ [Смирнов Д.И., Молчанова Т.В., Водолазов Л.И., Пеганов В.А. Сорбционное извлечение редкоземельных элементов, иттрия и алюминия из красных шламов. // Цветные металлы. - 2002. - №8. - С.64-69], в котором извлечение РЗЭ из технологического раствора $\text{pH } 0,5 \div 2,5$ осуществляется путем сорбции на гелевом

сульфокатионите КУ-2. Полученный после осаждения черновой концентрат содержит, %: РЗЭ - 1; железо - 2,0-2,2; алюминий - 15-18; вода - 82. Далее предлагается стадия переосаждения с целью доведения чернового концентрата РЗМ до товарной

5
10
15
20
25
Основными недостатками данного способа являются малая сорбционная емкость катионита по сумме РЗЭ, а следовательно, и сложная последующая операция доведения чернового концентрата РЗЭ до товарной продукции. Эти недостатки приводят к необходимости применения дополнительного оборудования - реакторов для растворения гидратов, фильтров для фильтрации большого количества полупродуктов, а также к дополнительному расходу достаточно дорогого реагента - щелочи при выщелачивании алюминия. Кроме того, степень извлечения РЗЭ данным способом достаточно низка - выход составляет 60%.

15
20
25
30
35
40
45
Наиболее близким по технической сущности и достигаемому результату является способ (прототип) извлечения РЗЭ в присутствии железа(III) и Al из растворов с pH 0.5÷2.5, в котором для извлечения РЗЭ используются сульфокатиониты макропористой структуры с содержанием дивинилбензола от 8 до 12% [Е.И.Казанцев, А.Н.Денисов. ЖНХ. 1963, 8, №9, 2189]. Такие сульфокатиониты получают сополимеризацией мономеров (стирол и дивинилбензол) в присутствии инертных добавок, удаляемых затем из структуры полимера. Однако существенным недостатком сульфокатионитов макропористой структуры являются относительно невысокие величины их сорбционной емкости вследствие того, что процесс сополимеризации с дивинилбензолом далеко не всегда обеспечивает равномерное распределение поперечных связей в полимерной сетке. Это приводит к образованию полостей в объеме макропористых сульфокатионитов, недоступных для сорбируемых ионов, а значит, и к уменьшению сорбционной емкости.

30
35
40
45
Кроме того, набухшие в воде макропористые и в значительной степени гелевые сульфокатиониты изменяются в объеме при контакте с концентрированными растворами электролитов. Изменение объема слоя сульфокатионита снижает эффективность процесса разделения и сокращает срок эксплуатации сульфокатионита.

35
40
45
Максимально удовлетворяющими вышесказанным требованиям являются микропористые сульфокатиониты на основе сверхсшитого полистирола. Процесс формирования сверхсшитой полистирольной сетки принципиально отличается от синтеза традиционных сополимеров стирола и дивинилбензола. Сверхсшитый полистирол получают не сополимеризацией стирола и дивинилбензола, а путем сшивания растворенных или сильно набухших цепей полистирола большим числом жестких мостиков-распорок. Это приводит к тому, что во всех сверхсшитых полистиролах практически исчезают малые полости, характерные для гелевых непористых сополимеров стирола радиусом 0.1÷0.5 нм, а появляются более крупные полости, имеющие распределение по размерам 1÷2 нм - микропоры. В результате образуется пористая структура с очень большой внутренней поверхностью более 1000 м²/г. Размер макропор в макропористых сульфокатионитах изменяется от 50 до 1000 нм в зависимости от содержания дивинилбензола.

50
Размер микропор соизмерим с размерами гидратированных ионов простых минеральных электролитов, что и вносит главный эффект в процесс разделения, уменьшая способность более гидратированных (а значит, имеющих больший размер) ионов железа(III) и Al в растворах с pH 0.5÷2.5, из-за ситового эффекта, проникать в объем микропористого сульфокатионита к его функциональным группам.

Характерной особенностью микропористого сульфокатионита на основе

сверхсшитого полистирола является то, что он не изменяется в объеме при замене воды на концентрированные растворы электролитов вследствие того, что трехмерная сетка сверхсшитого полистирола имеет чрезвычайно жесткий каркас.

Задачей настоящего изобретения является создание более эффективного, сорбционного способа для извлечения РЗЭ из растворов pH 0.5÷2.5, содержащих железо(III) и Al.

Поставленная задача достигается согласно способу, который заключается в сорбционном извлечении суммы РЗЭ микропористым сульфокатионитом на основе сверхсшитого полистирола.

Пример 1

Сорбцию проводили в статических условиях из растворов HCl, H₂SO₄, HNO₃ (pH 0.5; 1; 1.5; 2; 2.5), содержащих 1000 мг/дм³ РЗЭ (лантан). Навески исследуемых образцов сульфокатионитов (0,5 г) контактировали при перемешивании с 50 см³ вышеуказанного раствора в течение 5 суток. Растворы анализировали атомно-эмиссионным методом с индуктивно связанной плазмой. Сорбируемость и степень извлечения определяли по разнице начальной и конечной концентрации ионов в растворе.

Таблица 1

Ионит	Степень извлечения, %														
	pH 0,5			pH 1,0			pH 1,5			pH 2,0			pH 2,5		
	HCl	H ₂ SO ₄	HNO ₃	HCl	H ₂ SO ₄	HNO ₃	HCl	H ₂ SO ₄	HNO ₃	HCl	H ₂ SO ₄	HNO ₃	HCl	H ₂ SO ₄	HNO ₃
Гелевый сульфокатионит	28	29	26	40	41	39	53	54	52	60	61	59	74	75	73
Макропористый сульфокатионит	20	21	19	30	41	29	40	41	39	50	51	49	60	61	59
Микропористый сульфокатионит	25	26	24	35	36	34	45	46	44	54	55	53	65	66	64

Из данных таблицы 1 следует, что микропористый сульфокатионит извлекает лантан также эффективно, как гелевый и макропористый сульфокатиониты, из растворов выбранного диапазона pH.

Пример 2

Сорбцию проводили в статических условиях из сернокислого раствора (pH 1.5), содержащего 1000 мг/дм³ РЗЭ (лантан). Навески исследуемых образцов сульфокатионитов (0,5 г) контактировали при перемешивании с 50 см³ вышеуказанного раствора в течение 0,2; 1; 2; 4; 8 часов. Растворы анализировали атомно-эмиссионным методом с индуктивно связанной плазмой. Сорбируемость и степень извлечения определяли по разнице начальной и конечной концентрации ионов в растворе.

Таблица 2

Ионит	% емкость от максимальной				
	0,5 часа	1 час	2 часа	4 часа	8 часов
Гелевый сульфокатионит	18	40	50	66	80
Макропористый сульфокатионит	45	70	91	95	100
Микропористый сульфокатионит	71	93	96	98	100

Из данных таблицы 2 следует, что кинетика извлечения лантана микропористым сульфокатионитом гораздо выше кинетики сорбции лантана на гелевом и

макропористом сульфокатионитах из растворов выбранного диапазона pH.

Пример 3

Сорбцию проводили в статических условиях из сернокислого раствора (pH 1.5), содержащего 1000 мг/дм³ РЗЭ (лантан). Навески исследуемых образцов сульфокатионитов (0,5 г) контактировали при перемешивании с 50 см³ вышеуказанного раствора при температуре 20; 40; 60; 80°C в течение 3-х часов.

Растворы анализировали атомно-эмиссионным методом с индуктивно связанной плазмой. Сорбируемость и степень извлечения определяли по разнице начальной и конечной концентрации ионов в растворе.

Ионит	Степень извлечения, %			
	20°C	40°C	60°C	80°C
Гелевый сульфокатионит	55	57	60	63
Макропористый сульфокатионит	92	93	94	95
Микропористый сульфокатионит	97	98	100	100

Из данных таблицы 3 следует, что температура сорбционного извлечения лантана сульфокатионитами не оказывает заметного влияния на степень извлечения из кислых растворов.

Пример 4

Сорбцию проводили в статических условиях из сернокислого раствора (pH 0.5; 1; 1.5; 2; 2.5), содержащего 50 мг/дм³ лантана, 1000 мг/дм³ железа(III) и 1000 мг/дм³ алюминия. Навески исследуемых образцов сульфокатионитов (0,5 г) контактировали при перемешивании с 50 см³ вышеуказанного раствора при температуре 20°C в течение 5 суток. Растворы анализировали атомно-эмиссионным методом с индуктивно связанной плазмой. Сорбируемость и степень извлечения определяли по разнице начальной и конечной концентрации ионов в растворе.

Ионит	Сорбционная емкость, мг/г														
	pH 0,5			pH 1,0			pH 1,5			pH 2,0			pH 2,5		
	La	Fe(III)	Al	La	Fe(III)	Al	La	Fe(III)	Al	La	Fe(III)	Al	La	Fe(III)	Al
Гелевый сульфокатионит	1,5	7	20	1,7	11	27	1,9	16	37	1,9	13	45	2	9	52
Макропористый сульфокатионит	0,9	5	15	1,1	6	17	1,2	10	22	1,4	11	27	1,3	15	35
Микропористый сульфокатионит	2,5	1	6,5	2,7	3	10	3,3	2	15	4	2	16	4,3	1	17

Из данных таблицы 4 следует, что микропористый сульфокатионит имеет значительно большую емкость по РЗЭ (лантану) в присутствии 20-кратного избытка железа(III) и Al и меньшую емкость по данным элементам в сравнении с гелевым и макропористым сульфокатионитами при сорбции из растворов выбранного диапазона pH.

Пример 5

Сорбцию проводили в статических условиях из сернокислых растворов (pH 1.5), содержащих 50 мг/дм³ лантана, или содержащих 50 мг/дм³ церия, или содержащих 50 мг/дм³ диспрозия, или содержащих 50 мг/дм³ лютеция, или содержащих 50 мг/дм³ суммы РЗЭ. Навески исследуемых образцов сульфокатионитов (0,5 г) контактировали при перемешивании с 50 см³ вышеуказанного раствора при температуре 20°C в течение 5 суток. Растворы анализировали атомно-эмиссионным методом с индуктивно

связанной плазмой. Сорбируемость и степень извлечения определяли по разнице начальной и конечной концентрации ионов в растворе.

Таблица 5					
Ионит	Степень извлечения, %				
	La	Ce	Dy	Lu	ΣРЗЭ
Микропористый катионит	55	57	55	57	56

Таким образом, технический результат предложенного способа извлечения РЗЭ из растворов с рН 0.5÷2.5 определяется высокой эффективностью этого способа за счет большей сорбционной емкости микропористого сульфокатионита по РЗЭ в присутствии железа(III) и алюминия, высокой кинетики сорбции и селективности, что приводит к улучшению последующего качества элюатов и упрощению процесса их дальнейшей переработки.

Формула изобретения

Способ извлечения редкоземельных элементов из технологических и продуктивных растворов, содержащих железо (III) и алюминий, с рН 0,5÷2,5, включающий сорбцию редкоземельных элементов сульфокатионитом, отличающийся тем, что в качестве сульфокатионита используют микропористый сульфокатионит на основе сверхсшитого полистирола, имеющего размер микропор 1-2 нм.