



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК

C22B 59/00 (2024.01); C01F 17/00 (2024.01); C22B 3/24 (2024.01); B01D 15/08 (2024.01)

(21)(22) Заявка: 2023104564, 01.03.2023

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
01.03.2023

Дата регистрации:
25.04.2024

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 01.03.2023

(45) Опубликовано: 25.04.2024 Бюл. № 12

Адрес для переписки:

620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19, ФГАОУ
ВО УрФУ, Центр интеллектуальной
собственности, Маркс Т.В.

(72) Автор(ы):

Рычков Владимир Николаевич (RU),
Кириллов Евгений Владимирович (RU),
Кириллов Сергей Владимирович (RU),
Буньков Григорий Михайлович (RU),
Малышев Андрей Сергеевич (RU),
Юлдашбаева Алина Римовна (RU),
Таукин Асланбек Оразбаевич (RU)

(73) Патентообладатель(и):

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

(56) Список документов, цитированных в отчете

о поиске: ЮЛДАШБАЕВА А.Р. и др.
Извлечение РЗМ из нитрофосфатных
растворов с применением сорбционных
материалов на основе дигликольамидов, 2-я
Международная научно-практическая
конференция "Редкие металлы и материалы
на их основе: технологии, свойства и
применение" памяти академика Н.П. Сажина
(РЕДМЕТ-2022): Сборник тезисов. Москва,
23-25 ноября 2022 г., (см. прод.)

(54) СПОСОБ ИЗВЛЕЧЕНИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ИЗ АЗОТНО-
ФОСФОРНОКИСЛОГО РАСТВОРА ПРИ АЗОТНОКИСЛОТНОЙ ПЕРЕРАБОТКЕ АПАТИТОВОГО
КОНЦЕНТРАТА

(57) Реферат:

Изобретение относится к извлечению редкоземельных элементов из апатитового концентрата при азотнокислотной переработке апатита на комплексные минеральные удобрения и может быть использовано в химической и сопутствующих отраслях промышленности. Проводят сорбцию редкоземельных элементов из азотно-фосфорнокислого раствора на сорбенте, в качестве которого используют твердый экстрагент, содержащий в качестве

активного компонента N,N,N',N'-тетраоктилдигликольамид. Десорбцию редкоземельных элементов из насыщенного сорбента проводят десорбирующим раствором, в качестве которого используют раствор с концентрацией азотной кислоты 0,01-0,1 моль/дм³. Из полученного десорбата осаждают концентрат редкоземельных элементов. Способ обеспечивает увеличение селективности и степени извлечения редкоземельных элементов из азотно-

фосфорнокислого раствора. 2 ил., 2 пр.

Концентрация азотной кислоты в десорбирующем растворе, моль/дм ³	Степень десорбции РЗЭ, %
0,005	57
0,01	92
0,05	97
0,1	88
0,2	23

Фиг.2

(56) (продолжение):

АО "Гиредмет", 2022, с.334-335. RU 2559476 C1, 10.08.2015. НЕКРАСОВА Н.А. и др. Сорбция Eu(III) из различных сред на ТОДГА-содержащем сорбенте AXIONIT MND 40T., Труды Кольского научного центра РАН, 2019, N1, с.220-225. RU 2430885 C1, 10.10.2011. WO 2020065201 A1, 02.04.2020. WO 2021176037 A1, 10.09.2021.

RU 2818214 C1

RU 2818214 C1



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.
C22B 59/00 (2006.01)
C01F 17/00 (2006.01)
C22B 3/24 (2006.01)
B01D 15/08 (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC

C22B 59/00 (2024.01); *C01F 17/00* (2024.01); *C22B 3/24* (2024.01); *B01D 15/08* (2024.01)

(21)(22) Application: **2023104564**, 01.03.2023

(24) Effective date for property rights:
01.03.2023

Registration date:
25.04.2024

Priority:

(22) Date of filing: 01.03.2023

(45) Date of publication: 25.04.2024 Bull. № 12

Mail address:

620002, g. Ekaterinburg, ul. Mira, 19, FGAOU VO
UrFU, Tsentr intellektualnoj sobstvennosti, Marks
T.V.

(72) Inventor(s):

Rychkov Vladimir Nikolaevich (RU),
Kirillov Evgenii Vladimirovich (RU),
Kirillov Sergei Vladimirovich (RU),
Bunkov Grigorii Mikhailovich (RU),
Malyshev Andrei Sergeevich (RU),
Iuldashbaeva Alina Rimovna (RU),
Taukin Aslanbek Orazbaevich (RU)

(73) Proprietor(s):

Federal State Autonomous Educational
Institution of Higher Education Ural Federal
University named after the first President of
Russia B.N.Yeltsin (RU)

(54) **METHOD OF EXTRACTING RARE-EARTH ELEMENTS FROM NITRIC-PHOSPHATE SOLUTION DURING NITRIC ACID PROCESSING OF APATITE CONCENTRATE**

(57) Abstract:

FIELD: chemical or physical processes.

SUBSTANCE: invention relates to extraction of rare-earth elements from apatite concentrate during nitric acid processing of apatite into complex mineral fertilizers and can be used in chemical and related industries. Method comprises sorption of rare-earth elements from nitric-phosphate solution on sorbent, which is represented by a solid extractant containing N,N,N',N'-tetraoctyldiglycolamide as an active

component. Desorption of rare-earth elements from saturated sorbent is carried out with a desorbing solution, which is a solution with concentration of nitric acid 0.01–0.1 mol/dm³. A concentrate of rare-earth elements is deposited from the obtained desorbate.

EFFECT: method provides higher selectivity and degree of extraction of rare-earth elements from nitric-phosphate solution.

1 cl, 2 dwg, 2 ex

Концентрация азотной кислоты в десорбирующем растворе, моль/дм ³	Степень десорбции РЗЭ, %
0,005	57
0,01	92
0,05	97
0,1	88
0,2	23

Фиг.2

Изобретение относится к области переработки фосфатного сырья, в частности к способам извлечения редкоземельных элементов (РЗЭ) из апатитового концентрата при азотнокислотной переработке концентрата на комплексные удобрения, и может быть использовано в химической и сопутствующих отраслях промышленности.

5 В технологии производства минеральных удобрений азотнокислотным способом, апатит разлагают азотной кислотой. На первом этапе, для отделения нитрата кальция, азотно-фосфорнокислый кислый раствор (АФР) после растворения апатита охлаждают, с целью кристаллизации тетрагидрата нитрата кальция. Полученный маточный раствор является исходным компонентом для выпуска сложных азотно-фосфатных удобрений.
10 Практически все РЗЭ, содержащиеся в апатите, переходят из апатита в АФР.

Первые попытки выделения РЗЭ из АФР основывались на осадительных методах. При медленной нейтрализации АФР аммиаком до $\text{pH}=1\div 2$, можно осадить фосфаты РЗЭ (Патент РФ «Способ извлечения редкоземельных элементов из апатита» №2049727 от 16.09.1991, патент РФ «Способ извлечения фосфатов редкоземельных элементов из апатитового концентрата» №2120408 от 02.04.1997, патент РФ «Способ извлечения редкоземельного концентрата из апатита» №2458863 от 14.02.2011). Недостатками осадительного метода является безвозвратные потери в основном производстве минеральных удобрений большого количества фосфора с фосфатами РЗЭ, что снижает рентабельность основного производства, а также необходимость предварительной
15 20 нейтрализации АФР, что не всегда допустимо в непрерывном отработанном производстве минеральных удобрений.

Более избирательным методом выделения РЗЭ из АФР можно считать метод жидкостной экстракции. Существующий состав АФР диктует применение, для экстракционного извлечения РЗЭ, только экстрагентов, работающих по сольватному
25 механизму – нейтральных фосфорорганических соединений (НФОС). Несмотря на высокую избирательность к РЗЭ, возможность извлекать их без предварительной нейтрализации АФР, недостатком использования трибутилфосфата – наиболее распространенного НФОС в технологии РЗЭ, является его высокая растворимость в водных растворах. Растворимые органические соединения, далее по технологическим
30 операциям, попадают в минеральные удобрения, делая их не пригодными для использования в сельском хозяйстве ввиду превышения содержания фосфорсодержащей органики (Nabashi, F. The recovery of the lanthanides from phosphate rock // J. Chem. Tech. Biotechnol. – 1985. – №35А. – P. 5-14). Гораздо меньшей растворимостью обладают такие НФОС, как фосфиноксиды, но для их применения также понадобится проводить
35 операцию предварительной нейтрализации АФР (Soukeur, A. Extraction of rare earth elements from waste products of phosphate industry / A. Soukeur, A. Szymczyk, Y. Berbar, M. Amara // Separation and Purification Technology. – 2021. – V.256. – № 117857).

Казалось бы, высокие кислотность и солевой фон должны препятствовать сорбционному извлечению РЗЭ из АФР. Тем не менее такие технологии известны и их
40 преимущество заключается прежде всего в том, что твердая фаза полимерного сорбента не растворима в АФР и, таким образом, не вносит органические примеси в минеральные удобрения; обеспечивает минимальный унос АФР, а значит, и минимальные потери фосфора. Сульфокислотные катиониты исследовали для целей концентрирования РЗЭ из АФР, но ввиду высокой кислотности и солевого фона емкость данного класса
45 сорбентов оказалась очень низкой (Локшин, Э.П. О сорбционном извлечении редкоземельных элементов при азотнокислотной переработке хибинского апатитового концентрата / Э.П. Локшин, О.А. Тареева, И.Р. Елизарова // Журнал прикладной химии. – 2016. – Т. 89. – Вып. 4. – С. 453-460).

Из известных аналогов наиболее близким к заявленному изобретению по совокупности признаков и назначению является способ (Патент РФ «Способ извлечения редкоземельных металлов из нитрофосфатного раствора при азотно-кислотной переработке апатитового концентрата», №2559476 от 04.06.2014 г.), включающий сорбцию РЗЭ из АФР на сорбенте, промывку насыщенного сорбента, десорбцию РЗЭ из насыщенного сорбента десорбирующим раствором, осаждение концентрата РЗЭ из полученного десорбата.

Преимуществом способа является то, что в качестве сорбента используется полифункциональный катионит, содержащий как сульфокислые, так и фосфорнокислые функциональные группы. Сочетание фосфорнокислых и сульфокислых в сорбенте позволяет избирательно извлекать РЗЭ из сильноокислых сред, отделяясь от щелочных и щелочноземельных металлов, присутствующих в АФР. Вместе с тем, емкость данного сорбента по РЗЭ ввиду высокой кислотности АФР незначительная. Кроме того, для десорбции РЗЭ из насыщенного сорбента используется очень концентрированная смесь азотной кислоты и нитрата аммония, что увеличивает затраты на операцию десорбции и последующую операцию осаждения концентрата РЗЭ, требующую нейтрализацию избыточной кислотности.

В основу изобретения положена задача, обеспечивающая разработку способа извлечения редкоземельных элементов из азотно-фосфорнокислого раствора при азотно-кислотной переработке апатитового концентрата, позволяющего увеличить селективность и степень извлечения РЗЭ из АФР, а также снизить затраты на осуществление способа.

При этом, техническим результатом заявляемого изобретения является увеличение селективности и степени извлечения РЗЭ из АФР и снижение затрат на осуществление способа за счет применения сорбента, содержащего в качестве активного компонента N,N,N',N' – тетраоктилдигликольамид.

Технический результат достигается тем, что способ извлечения редкоземельных элементов из азотно-фосфорнокислого раствора при азотнокислотной переработке апатитового концентрата, включающий сорбцию РЗЭ из АФР на сорбенте, десорбцию РЗЭ из насыщенного сорбента десорбирующим раствором, осаждение концентрата РЗЭ из полученного десорбата, отличается тем, что в качестве сорбента используют твердый экстрагент (ТВЭКС), содержащий в качестве активного компонента N,N,N',N' – тетраоктилдигликольамид, а в качестве десорбирующего раствора используют раствор с концентрацией азотной кислоты 0,01÷0,1 моль/дм³.

Твердые экстрагенты (ТВЭКС) – это класс сорбентов, состоящих из твердой пористой матрицы (органической или не органической) и находящегося в порах данной матрицы жидкого органического материала (экстрагента). Пористая матрица выполняет роль инертного носителя, т.е. не участвует в химическом взаимодействии с целевыми компонентами технологического раствора, а тот или иной экстрагент подбирается в связи с технологической необходимостью и ориентирован на избирательное или групповое извлечение целевых компонентов из технологических растворов.

В зависимости от метода введения экстрагента в фазу пористой матрицы различают ТВЭКВС импрегнированного типа, когда готовую пористую матрицу пропитывают экстрагентом и полимеризационного типа, когда экстрагент вводят в фазу матрицы в процессе её формирования. ТВЭКС полимеризационного типа можно получить только с органической полимерной матрицей (сополимеры стирола, дивинилбензола, акрилата, винилпиридина и т.д.). ТВЭКС импрегнированного типа можно получать, пропитывая как органическую пористую матрицу, так и неорганическую пористую матрицу

(силикагели, кизельгуры, опоки и т.д.). Как правило, пористая матрица используется в виде частиц шаровидной (в случае органической полимерной пористой матрицы) или неправильной (в случае неорганической полимерной пористой матрицы) формы.

5 Дигликольамиды привлекли внимание исследователей, как очень эффективные материалы для комплексообразования f-элементов. Они действуют как тридентатные комплексообразователи благодаря наличию трех однонаправленно ориентированных, относительно близкорасположенных атомов кислорода, что позволяет образовывать прочное, комплексное соединение в сильноокислых средах.

10 Формирование данным классом экстрагентов уникальных комплексных соединений с РЗЭ позволяет селективно извлекать РЗЭ на фоне ионов щелочных, щелочноземельных и цветных металлов, что отличает их от широко используемых сейчас в технологии промышленно доступных фосфорсодержащих экстрагентов.

15 Среди экстрагентов этого класса наиболее полно изучен N,N,N',N' – тетраоктилдигликольамид (ТОДГА). Данный экстрагент обладает наилучшими эксплуатационными характеристиками (плотность, вязкость, химическая и термическая устойчивость, малая растворимость в водных растворах и т.д.) по сравнению с другими диамидами.

20 Таким образом, использование для извлечения РЗЭ из АФР твердого экстрагента с активным компонентом ТОДГА, позволяет использовать лучшие характеристики как сорбентов, так и экстрагентов: высокая емкость по РЗЭ при извлечении из АФР за счет высокой комплексообразующей способности и избирательности, малый физический захват АФР твердой полимерной матрицей ТВЭКС, а значит и низкие потери фосфора, малая растворимость ТОДГА и полимерной матрицы в водных растворах.

25 Дополнительным существенным преимуществом использования ТВЭКС ТОДГА, является то, что высокую избирательность и емкость по РЗЭ ТОДГА проявляет в сильноокислых средах за счет сольватного механизма извлечения. При концентрации азотной кислоты менее 0,1 моль/дм³ сольватный механизм перестает действовать и сродство ТОДГА к РЗЭ резко снижается. Это дает возможность использовать слабокислые растворы азотной кислоты в качестве десорбирующего раствора, что снизит затраты на приготовление растворов десорбции и последующее осаждение концентрата РЗЭ. Использование десорбирующего раствора с концентрацией азотной кислоты менее 0,01 моль/дм³ будет приводить к эмульгированию и последующему вымыванию органической фазы (ТОДГА) из полимерной матрицы, т.е. к снижению сорбционных свойств ТВЭКС.

35 Сущность изобретения поясняется фигурами, на которых изображено:

- фиг. 1 – таблица, показывает влияние типа сорбента на емкость его по РЗЭ, при сорбционном извлечении РЗЭ из АФР;

40 - фиг. 2 – таблица, показывает зависимость концентрации азотной кислоты в десорбирующем растворе на степень десорбции РЗЭ из ТВЭКС ТОДГА.

Осуществление заявляемого способа подтверждается следующими примерами.

Пример 1. В две однотипных сорбционных колонки загрузили равное количество полифункционального катионита (S-957) и ТВЭКС ТОДГА. Пропустили через них равные объемы АФР. Колонки опорожнили от АФР и пропустили через колонку с S-957 десять колоночных объемов раствора десорбции (азотная кислота 2 моль/дм³, нитрат аммония 4 моль/дм³), а через колонку с ТВЭКС ТОДГА десять колоночных объемов раствора десорбции (азотная кислота 0,05 моль/дм³). Полученные десорбаты проанализировали на содержание РЗЭ. По содержанию РЗЭ в десорбатах рассчитали

емкость сорбентов по РЗЭ.

Из данных, представленных на фиг. 1. видно, что емкость ТВЭКС ТОДГА практически в два раза превышает емкость полифункционального катионита по РЗЭ при извлечении из АФР.

5 Пример 2. В пять однотипных сорбционных колонок загрузили равное количество ТВЭКС ТОДГА. Пропустили через них равное количество АФР. Колонки опорожнили от АФР и пропустили через колонки равные объемы раствора десорбции с
10 концентрацией азотной кислоты 0,005 моль/дм³ (через первую), 0,01 моль/дм³ (через вторую), 0,05 моль/дм³ (через третью), 0,1 моль/дм³ (через четвертую), 0,2 моль/дм³ (через пятую). Полученные десорбаты проанализировали на содержание РЗЭ. По содержанию РЗЭ в десорбатах рассчитали степень десорбции РЗЭ.

Из данных, представленных на фиг.2. видно, что при концентрации азотной кислоты более 0,1 моль/дм³ начинает действовать сольватный механизм межфазного
15 распределения РЗЭ, что приводит к резкому снижению степени десорбции. Использование десорбирующего раствора с концентрацией азотной кислоты менее 0,01 моль/дм³ приводит к эмульгированию и последующему вымыванию органической фазы (ТОДГА) из полимерной матрицы, т.е. к снижению степени десорбции.
20 Использование азотной кислоты в растворе десорбции (более чем в 20 раз меньше, чем при проведении операции десорбции, в соответствии с прототипом), будет способствовать значительно меньшему расходованию осадителя при осаждении концентрата РЗЭ, основные затраты которого будут затрачиваться на нейтрализацию свободной азотной кислоты.

25 (57) Формула изобретения

Способ извлечения редкоземельных элементов из азотно-фосфорнокислого раствора при азотнокислотной переработке апатитового концентрата, включающий сорбцию
редкоземельных элементов из азотно-фосфорнокислого раствора на сорбенте,
десорбцию редкоземельных элементов из насыщенного сорбента десорбирующим
30 раствором, осаждение концентрата редкоземельных элементов из полученного десорбата, отличающийся тем, что в качестве сорбента используют твердый экстрагент, содержащий в качестве активного компонента N,N,N',N'-тетраоктилдигликольамид, а в качестве десорбирующего раствора используют раствор с концентрацией азотной
35 кислоты 0,01-0,1 моль/дм³.

40

45

Тип сорбента	Емкость по РЗЭ, мг/г
S-957 (полифункциональный катионит)	13
ТВЭКС:ТОДГА	24

Фиг.1

Концентрация азотной кислоты в десорбирующем растворе, моль/дм ³	Степень десорбции РЗЭ, %
0,005	57
0,01	92
0,05	97
0,1	88
0,2	23

Фиг.2