



(51) МПК  
*C22B 59/00* (2006.01)  
*C22B 34/14* (2006.01)  
*C22B 3/06* (2006.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
 ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

## (12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2013121267/02, 07.05.2013

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
 07.05.2013

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 07.05.2013

(45) Опубликовано: 10.07.2014 Бюл. № 19

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: RU 2040568 С1, 25.07.1995. RU 2019510 С1, 15.09.1994. RU 2288171 С1, 27.11.2006. RU 2244035 С1, 10.01.2005. RU 1616049 С1, 30.10.1994; . PL 272533 А, 20.02.1989. EP 0522234 А1, 13.01.1993. EP 0265547 А1, 04.05.1988. US 2783125 А, 26.02.1957

Адрес для переписки:

184209, Мурманская обл., г. Апатиты,  
 Академгородок, 26а, ФГБУН Институт химии  
 и технологии редких элементов и минерального  
 сырья им. И.В. Тананаева Кольского научного  
 центра РАН, патентный отдел, В.П.  
 Ковалевский

(72) Автор(ы):

Матвеев Виктор Алексеевич (RU),  
 Калинин Владимир Трофимович (RU),  
 Майоров Дмитрий Владимирович (RU),  
 Красиков Сергей Анатольевич (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное бюджетное  
 учреждение науки Институт химии и  
 технологии редких элементов и  
 минерального сырья им. И.В. Тананаева  
 Кольского научного центра Российской  
 академии наук (ИХТРЭМС КНЦ РАН) (RU)

## (54) СПОСОБ ПЕРЕРАБОТКИ ЭВДИАЛИТОВОГО КОНЦЕНТРАТА

(57) Реферат:

Изобретение относится к способу переработки эвдиалитового концентрата. Способ включает разложение концентрата минеральной кислотой с получением геля, термическую обработку геля, регенерацию кислоты, водное выщелачивание геля с переводом в раствор редкоземельных элементов (РЗЭ), а в нерастворимый остаток - соединения циркония. Затем ведут отделение раствора от остатка и выделение из остатка соединения циркония. При этом разложение концентрата ведут при расходе кислоты 90-110% от стехиометрического количества, а термическую

обработку геля, водное выщелачивание геля и регенерацию кислоты производят одновременно в автоклавных условиях при температуре 175-250°C в течение 1-4 часов с получением раствора РЗЭ, содержащего свободную кислоту. Соединение циркония выделяют из нерастворимого остатка путем мокрого гравитационного сепарирования. В качестве минеральной кислоты используют соляную или азотную кислоты. Техническим результатом является упрощение аппаратного оформления и улучшение условий труда. 2 з.п.ф-лы, 6 пр.

RU 2 522 074 С1

RU 2 522 074 С1



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.

*C22B* 59/00 (2006.01)*C22B* 34/14 (2006.01)*C22B* 3/06 (2006.01)(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21)(22) Application: 2013121267/02, 07.05.2013

(24) Effective date for property rights:  
07.05.2013

Priority:

(22) Date of filing: 07.05.2013

(45) Date of publication: 10.07.2014 Bull. № 19

Mail address:

184209, Murmanskaja obl., g. Apatity,  
Akademgorodok, 26a, FGBUN Institut khimii i  
tehnologii redkikh ehlementov i mineral'nogo syr'ja  
im. I.V. Tananaeva Kol'skogo nauchnogo tsentra  
RAN, patentnyj otdel, V.P. Kovalevskij

(72) Inventor(s):

Matveev Viktor Alekseevich (RU),  
Kalinnikov Vladimir Trofimovich (RU),  
Majorov Dmitrij Vladimirovich (RU),  
Krasikov Sergej Anatol'evich (RU)

(73) Proprietor(s):

Federal'noe gosudarstvennoe bjudzhetnoe  
uchrezhdenie nauki Institut khimii i tehnologii  
redkikh ehlementov i mineral'nogo syr'ja im.  
I.V. Tananaeva Kol'skogo nauchnogo tsentra  
Rossijskoj akademii nauk (IKhTREhMS KNTs  
RAN) (RU)

(54) **METHOD OF PROCESSING EUDIALYTE CONCENTRATE**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: method involves decomposing the concentrate with inorganic acid to obtain a gel, heat treatment of the gel, regenerating the acid, water leaching the gel with transfer of rare-earth elements into the solution and a zirconium compound into an insoluble residue. The solution is then separated from the residue and the zirconium compound is separated from the residue. The concentrate is decomposed with acid consumption of 90-110% stoichiometric amount, and heat treatment of the gel, water leaching of the gel

and acid regeneration are carried out simultaneously in autoclave conditions at temperature of 175-250°C for 1-4 hours to obtain a solution of rare-earth elements containing a free acid. The zirconium compound is separated from the insoluble residue by wet gravity separation. The inorganic acid used is hydrochloric acid or nitric acid.

EFFECT: easy implementation and improved working conditions.

3 cl, 6 ex

Изобретение относится к способам переработки эвдиалитового концентрата и может быть использовано для получения соединений циркония и редкоземельных элементов.

Большинство существующих способов переработки эвдиалитового концентрата основано на его кислотной обработке, в ходе которой цирконий и редкоземельные элементы (РЗЭ) распределяются в том или ином соотношении между раствором и осадком. При этом возникает проблема селективного разделения циркония и РЗЭ, которая решается путем проведения значительного числа операций после кислотной обработки и требует сложного аппаратного оформления. В этой связи значительный интерес представляет разделение циркония и РЗЭ на начальной стадии процесса.

Известен способ переработки эвдиалитового концентрата (см. Химическая технология редкометалльного сырья. М-Л: Наука, 1966, с. 5-26), включающий его обработку 30-52% серной кислотой, сушку образующегося влажного геля при температуре 170-200°C и выщелачивание сухой массы водой с переводом в раствор 71,3-84,4% циркония и 15,1-23,7% редкоземельных элементов и получением нерастворимого остатка, в котором содержится основная часть РЗЭ. Полученный раствор вымораживают в присутствии сульфата аммония с осаждением железа и алюминия в виде смешанных аммиачных квасцов, которые отделяют центрифугированием от цирконийсодержащего раствора. Из очищенного раствора цирконий выделяют путем нейтрализации 23% раствором аммиака с получением и отделением осадка гидроксида циркония. При этом РЗЭ распределяются между маточным раствором и осадком гидроксида в отношении  $\text{TR}_2\text{O}_3:\text{ZrO}_2$ , равном 0,031 в растворе и менее 0,01 в осадке.

Данный способ характеризуется недостаточно высокими степенью извлечения редкоземельных элементов в раствор выщелачивания и селективностью разделения циркония и РЗЭ, что предопределяет многостадийность дальнейшей переработки раствора и осадка и сложность используемого оборудования. В известном способе не решается вопрос выделения РЗЭ из нерастворимого остатка. Все это снижает эффективность способа.

Известен также принятый в качестве прототипа способ переработки эвдиалитового концентрата (см. пат. 2040568 РФ, МПК<sup>6</sup> C22B 59/00, 34/14, 1995), включающий его разложение соляной кислотой с концентрацией 6-8 моль/л (20-26%), взятой в стехиометрическом количестве, выдерживание полученного геля в течение 10-20 минут, его сушку при температуре 130-170°C в течение 60-90 минут и регенерацию соляной кислоты из парогазовой фазы. Полученную сухую массу выщелачивают водой или оборотной промывной водой при комнатной температуре и соотношении Т:Ж=1:3-4 в течение 15-20 минут с переводом в водный раствор редкоземельных элементов, при этом соединение циркония остается в нерастворимом остатке. Нерастворимый остаток отделяют фильтрацией от раствора РЗЭ и промывают водой. Суммарное извлечение циркония в раствор не превышает 0,02% при степени извлечения РЗЭ 94-98%. Оставшееся в нерастворимом остатке соединение циркония выщелачивают минеральной кислотой.

Известный способ является недостаточно эффективным вследствие проведения двойной кислотной обработки с промежуточной сушкой геля и отдельной операцией регенерации соляной кислоты, что требует сложного аппаратного оформления и сопряжено с необходимостью обеспечения условий труда, отвечающим санитарным нормам.

Настоящее изобретение направлено на достижение технического результата, заключающегося в повышении эффективности способа за счет сокращения числа операций при одновременном упрощении аппаратного оформления и улучшении условий труда.

Технический результат достигается тем, что в способе переработки эвдиалитового концентрата, включающем его разложение минеральной кислотой с получением геля, термическую обработку геля, регенерацию кислоты, водное выщелачивание геля с переводом в раствор редкоземельных элементов, а в нерастворимый остаток - соединения циркония, отделение раствора от остатка и выделение из остатка соединения циркония, согласно изобретению разложение концентрата минеральной кислотой ведут при ее расходе 90-110% от стехиометрического количества, термическую обработку геля, водное выщелачивание геля и регенерацию кислоты производят одновременно в автоклавных условиях при температуре 175-250°C в течение 1-4 часов с получением раствора РЗЭ, содержащего свободную кислоту, а соединения циркония выделяют из остатка путем мокрого гравитационного сепарирования.

Достижению технического результата способствует то, что в качестве минеральной кислоты используют 25-37% соляную или 35-60% азотную кислоту.

Достижению технического результата способствует также то, что мокрое гравитационное сепарирование осуществляют путем суспендирования нерастворимого остатка в воде при Т:Ж=1:5-6, отстаивания суспензии в течение 3-5 минут, декантации осветленной части суспензии, содержащей в твердой фазе соединения циркония, и ее фильтрации.

Существенные признаки заявленного изобретения, определяющие объем испрашиваемой правовой охраны и достаточные для получения вышеуказанного технического результата, выполняют функции и соотносятся с результатом следующим образом.

Обработка эвдиалитового концентрата минеральной кислотой при ее расходе 90-110% от стехиометрического количества обеспечивает практически полное разложение кислоторастворимой части концентрата с извлечением циркония и РЗЭ в жидкую фазу образовавшегося геля. При расходе кислоты менее 90% от стехиометрического количества не достигается требуемая полнота разложения концентрата и извлечения циркония и РЗЭ. Расход кислоты более 110% от стехиометрии ведет к неоправданному перерасходу реагента без увеличения полноты разложения концентрата и извлечения циркония и РЗЭ. Более того, повышение кислотности может привести при последующей обработке геля в автоклаве к неполноте гидролиза хлоридных или нитратных солей циркония, в результате чего часть циркония останется в растворе РЗЭ.

При водной обработке геля в автоклавных условиях при повышенной температуре происходит одновременно перевод в раствор редкоземельных элементов и гидролиз хлоридных или нитратных солей циркония с образованием нерастворимых гидратированных соединений циркония и соответствующей свободной кислоты. Это позволяет совместить операции термической обработки геля, его водного выщелачивания с переводом в раствор редкоземельных элементов, а в нерастворимый остаток - соединения циркония и регенерации кислоты. Такое совмещение операций в автоклаве упрощает аппаратное оформление способа и улучшает условия труда.

Проведение вышеуказанных операций при температуре 175-250°C в течение 1-4 часов обеспечивает требуемую полноту перевода РЗЭ в раствор, а циркония - в нерастворимый остаток. РЗЭ могут быть выделены из раствора известными методами, в частности экстракцией или сорбцией. После выделения РЗЭ раствор, содержащий свободную кислоту, может быть частично упарен, доукреплен и использован на операции разложения эвдиалитового концентрата.

Проведение автоклавной обработки геля при температуре ниже 175°C или продолжительности менее 1 часа не обеспечивает полноту гидролиза солей циркония,

вследствие чего часть циркония остается в растворе РЗЭ и соответственно не достигается полная регенерация кислоты. Автоклавная обработка геля при температуре выше 250°C и в течение более 4 часов приводит к неоправданным энергозатратам без заметного повышения технологических показателей.

5 Выделение соединения циркония из остатка путем мокрого гравитационного сепарирования обусловлено существенной разницей в удельных весах гидратированных соединений циркония и минеральной песковой фракции остатка.

Совокупность вышеуказанных признаков необходима и достаточна для достижения технического результата изобретения, заключающегося в сокращении числа операций при одновременном упрощении аппаратного оформления и улучшении условий

10 труда, что повышает эффективность способа.

В частных случаях осуществления изобретения предпочтительны следующие операции и режимные параметры.

Использование в качестве минеральной кислоты 25-37% соляной или 35-60% азотной

15 кислоты обеспечивает быстрое разложение кислоторастворимой части концентрата и получение достаточно концентрированных по РЗЭ растворов.

Мокрое гравитационное сепарирование предпочтительно осуществлять путем суспендирования нерастворимого остатка в воде при Т:Ж=1:5-6 и отстаивания суспензии в течение 3-5 минут. Это позволяет с учетом разницы удельных весов практически

20 полностью сконцентрировать в твердой фазе осветленной части суспензии гидратированные соединения циркония. В результате декантации и фильтрации осветленной части суспензии выделяют твердую фазу, содержащую соединение циркония. Мокрое гравитационное сепарирование может быть также осуществлено в динамическом режиме, например путем гидроциклонирования.

25 Вышеуказанные частные признаки изобретения позволяют осуществить способ в оптимальном режиме с точки зрения сокращения числа операций при одновременном упрощении аппаратного оформления и улучшении условий труда, что повышает эффективность способа.

Пример 1. Берут 100 г эвдиалитового концентрата, содержащего 2,1% РЗЭ (в пересчете на оксиды) и 9,8%  $ZrO_2$ , и обрабатывают его при перемешивании 115 мл 37% соляной

30 кислоты HCl (90% от стехиометрического количества на разложение кислоторастворимых оксидов, входящих в состав концентрата) в течение 5 минут с получением 236 г геля, к которому добавляют 118 мл воды, и выщелачивают в автоклавных условиях при 250°C в течение 1 часа. Образовавшуюся пульпу фильтруют,

35 нерастворимый остаток, содержащий соединение циркония, промывают на фильтре 200 мл воды. Жидкую фазу пульпы и промывную воду объединяют с получением 410 мл раствора, содержащего 5,03 г/л РЗЭ и 41,5 г/л свободной HCl (33,8% от затраченной на разложение). Извлечение суммы РЗЭ составило 98,2%. Промытый остаток в количестве 123,6 г с влажностью 45,2% подвергают мокрому гравитационному

40 сепарированию. Для этого остаток суспендируют в 280 мл воды (Т:Ж=1:5), отстаивают в течение 3 минут, декантируют осветленную часть суспензии и фильтруют. Получают 36,4 г осадка (в пересчете на сухую массу), содержащего 19,2%  $ZrO_2$ . Извлечение  $ZrO_2$  составило 71,3%.

Пример 2. 100 г эвдиалитового концентрата обрабатывают при перемешивании 219

45 мл 25% HCl (110% от стехиометрического количества) в течение 10 минут с получением 346 г геля, к которому добавляют 173 мл воды, и выщелачивают в автоклавных условиях при 175°C в течение 4 часов. Образовавшуюся пульпу фильтруют, нерастворимый остаток промывают на фильтре 200 мл воды. Жидкую фазу пульпы и промывную воду

объединяют с получением 575 мл раствора, содержащего 3,6 г/л РЗЭ и 42,9 г/л свободной HCl (40,1% от затраченной на разложение). Извлечение суммы РЗЭ составило 98,6%. Промытый остаток в количестве 124,5 г с влажностью 45,5% подвергают мокрому гравитационному сепарированию. Для этого остаток суспендируют в 350 мл воды (Т:Ж=1:6), отстаивают в течение 5 минут, декантируют осветленную часть суспензии и фильтруют. Получают 37,2 г осадка (в пересчете на сухую массу), содержащего 19,0% ZrO<sub>2</sub>. Извлечение ZrO<sub>2</sub> составило 72,1%.

Пример 3. 100 г эвдиалитового концентрата обрабатывают при перемешивании 162,5 мл 30% HCl (100% от стехиометрического количества) в течение 10 минут с получением 286 г геля, к которому добавляют 143 мл воды, и выщелачивают в автоклавных условиях при 200°C в течение 2 часов. Образовавшуюся пульпу фильтруют, нерастворимый остаток промывают на фильтре 200 мл воды. Жидкую фазу пульпы и промывную воду объединяют с получением 491 мл раствора, содержащего 4,21 г/л РЗЭ и 39,0 г/л свободной HCl (34,2% от затраченной на разложение). Извлечение суммы РЗЭ составило 98,4%. Промытый остаток в количестве 124,2 г с влажностью 48,7% подвергают мокрому гравитационному сепарированию. Для этого остаток суспендируют в 290 мл воды (Т:Ж=1:5,5), отстаивают в течение 3 минут, декантируют осветленную часть суспензии и фильтруют. Получают 36,8 г осадка (в пересчете на сухую массу), содержащего 19,1% ZrO<sub>2</sub>. Извлечение ZrO<sub>2</sub> составило 71,7%.

Пример 4. 100 г эвдиалитового концентрата обрабатывают при перемешивании 117,9 мл 60% азотной кислоты HNO<sub>3</sub> (100% от стехиометрического количества) в течение 5 минут с получением 261 г геля, к которому добавляют 130 мл воды, и выщелачивают в автоклавных условиях при 175°C в течение 4 часов. Образовавшуюся пульпу фильтруют, нерастворимый остаток промывают на фильтре 200 мл воды. Жидкую фазу пульпы и промывную воду объединяют с получением 422,7 мл раствора, содержащего 4,9 г/л РЗЭ и 77,8 г/л свободной HNO<sub>3</sub> (34% от затраченной на разложение). Извлечение суммы РЗЭ составило 98,6%. Промытый остаток в количестве 126 г с влажностью 45% подвергают мокрому гравитационному сепарированию. Для этого остаток суспендируют в 360 мл воды (Т:Ж=1:6), отстаивают в течение 5 минут, декантируют осветленную часть суспензии и фильтруют. Получают 36,7 г осадка (в пересчете на сухую массу), содержащего 19,3% ZrO<sub>2</sub>. Извлечение ZrO<sub>2</sub> составило 72,3%.

Пример 5. 100 г эвдиалитового концентрата обрабатывают при перемешивании 151,2 мл 45% HNO<sub>3</sub> (90% от стехиометрического количества) в течение 5 минут с получением 293 г геля, к которому добавляют 147 мл воды, и выщелачивают в автоклавных условиях при 200°C в течение 3 часов. Образовавшуюся пульпу фильтруют, нерастворимый остаток промывают на фильтре 200 мл воды. Жидкую фазу пульпы и промывную воду объединяют с получением 474 мл раствора, содержащего 4,36 г/л РЗЭ и 49,0 г/л свободной азотной кислоты (26,7% от затраченной на разложение). Извлечение суммы РЗЭ составило 98,4%. Промытый остаток в количестве 133,1 г с влажностью 48% подвергают мокрому гравитационному сепарированию. Для этого остаток суспендируют в 282 мл воды (Т:Ж=1:5), отстаивают в течение 4 минут, декантируют осветленную часть суспензии и фильтруют. Получают 36,5 г осадка (в пересчете на сухую массу), содержащего 19,4% ZrO<sub>2</sub>. Извлечение ZrO<sub>2</sub> составило 72,3%.

Пример 6. 100 г эвдиалитового концентрата обрабатывают при перемешивании 250,4 мл 35% HNO<sub>3</sub> (110% от стехиометрического количества) в течение 10 минут с получением 404 г геля, к которому добавляют 202 мл воды, и выщелачивают в

автоклавных условиях при 250°C в течение 1 часа. Образовавшуюся пульпу фильтруют, нерастворимый остаток промывают на фильтре 200 мл воды. Жидкую фазу пульпы и промывную воду объединяют с получением 625 мл раствора, содержащего 3,27 г/л РЗЭ и 67,8 г/л свободной HNO<sub>3</sub> (39,8% от затраченной на разложение). Извлечение суммы

5 РЗЭ составило 97,3%. Промытый остаток в количестве 150 г с влажностью 57,5% подвергают мокрому гравитационному сепарированию. Для этого остаток суспендируют в 264 мл воды (Т:Ж=1:5,5), отстаивают в течение 3 минут, декантируют осветленную часть суспензии и фильтруют. Получают 37,2 г осадка (в пересчете на сухую массу), содержащего 18,9% ZrO<sub>2</sub>. Извлечение ZrO<sub>2</sub> составило 71,7%.

10 Как видно из вышеприведенных Примеров, способ переработки эвдиалитового концентрата согласно изобретению обеспечивает сокращение числа операций по сравнению с прототипом за счет совмещения операций термической обработки геля, водного выщелачивания геля и регенерации кислоты в условиях автоклава. Извлечение суммы РЗЭ в раствор составило 97,3-98,6% при степени регенерации соляной и азотной кислот 26,7-40,1%. Извлечение циркония составило 71,3-72,3%. Предлагаемый способ позволяет упростить аппаратное оформление и улучшить условия труда. Все это повышает эффективность способа.

#### Формула изобретения

20 1. Способ переработки эвдиалитового концентрата, включающий его разложение минеральной кислотой с получением геля, термическую обработку геля, регенерацию кислоты, водное выщелачивание геля с переводом в раствор редкоземельных элементов (РЗЭ), а в нерастворимый остаток - соединения циркония, отделение раствора от остатка и выделение из остатка соединения циркония, отличающийся тем, что разложение

25 концентрата минеральной кислотой ведут при ее расходе 90-110% от стехиометрического количества, термическую обработку геля, водное выщелачивание геля и регенерацию кислоты производят одновременно в автоклавных условиях при температуре 175-250°C в течение 1-4 часов с получением раствора РЗЭ, содержащего свободную кислоту, а соединения циркония выделяют из нерастворимого остатка путем мокрого

30 гравитационного сепарирования.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что в качестве минеральной кислоты используют 25-37% соляную или 35-60% азотную кислоту.

3. Способ по п.1, отличающийся тем, что мокрое гравитационное сепарирование осуществляют путем суспендирования нерастворимого остатка в воде при Т:Ж=1:5-6, отстаивания суспензии в течение 3-5 минут, декантации осветленной части суспензии, содержащей в твердой фазе соединения циркония, и ее фильтрации.

40

45