

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(21) **202291982** (13) **A1**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ

(43) Дата публикации заявки
2023.04.28

(22) Дата подачи заявки
2022.06.30

(51) Int. Cl. **C22B 59/00** (2006.01)
C01F 17/13 (2020.01)
C22B 3/24 (2006.01)
C22B 3/42 (2006.01)
C22B 3/44 (2006.01)
B01J 20/02 (2006.01)

(54) СПОСОБ ИЗВЛЕЧЕНИЯ СКАНДИЯ ИЗ ПРОДУКТИВНЫХ РАСТВОРОВ

(31) **2021/0610.1**

(32) **2021.10.11**

(33) **KZ**

(96) **KZ2022/037 (KZ) 2022.06.30**

(71) Заявитель:
**АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО
"НАЦИОНАЛЬНАЯ
АТОМНАЯ КОМПАНИЯ
"КАЗАТОМПРОМ" (KZ)**

(72) Изобретатель:

**Ибраев Бауржан Мухтарханович,
Кылышканов Манарбек Калымович,
Подойников Михаил Александрович,
Ярошенко Наталья Николаевна,
Хлебникова Ирина Анатольевна,
Екимова Светлана Владимировна
(KZ)**

(74) Представитель:
Толыбаев Ж.М. (KZ)

(57) Изобретение относится к технологии извлечения скандия из продуктивных сернокислых растворов, образующихся при извлечении урана и других металлов методом подземного скважинного выщелачивания. Способ включает сорбцию скандия на макропористом стиролдивинилбензольном носителе с импрегнированными неопределёнными производными фосфоновой кислоты, с периодической десорбцией балластных примесей в процессе сорбции скандия, десорбцию скандия с выводом элюата и выделение из него комплексных соединений скандия в скандийсодержащий концентрат. Техническим результатом является повышение эффективности переработки указанных растворов за счет повышения емкостных характеристик сорбента по отношению к скандию в диапазоне pH возвратного раствора, а также снижение расхода реагентов и улучшение качества конечного скандийсодержащего продукта.

A1

202291982

202291982

A1

СПОСОБ ИЗВЛЕЧЕНИЯ СКАНДИЯ ИЗ ПРОДУКТИВНЫХ РАСТВОРОВ

ОБЛАСТЬ ТЕХНИКИ

Изобретение относится к области химии и металлургии, а именно к технологии извлечения скандия из продуктивных сернокислых растворов, образующихся при извлечении урана и других металлов методом подземного скважинного выщелачивания.

ПРЕДШЕСТВУЮЩИЙ УРОВЕНЬ ТЕХНИКИ

В настоящее время известен способ извлечения скандия из растворов переработки техногенного сырья - полиметаллических отходов производства [Цветная металлургия, 1994, N 8. С.22-25; Цветные металлы, 1999, N 1. С. 60-65], который включает сорбцию скандия из растворов фосфорсодержащим ионитом, промывку фосфорсодержащего ионита раствором серной кислоты с концентрацией 100 г/дм³, десорбцию скандия раствором карбоната натрия с концентрацией 150 г/дм³, с получением десорбированного ионита, который направляют на повторную сорбцию скандия и раствора десорбции который доводят раствором кислоты до pH=1-2, что бы разрушить карбонатные комплексы скандия, с последующим осаждением из него концентрата скандия путем его обработки раствором гидроксида натрия или аммиака до pH=5-6 и выдержке при температуре 20-40 °С в течении 1-2 часов.

К недостаткам данного способа следует отнести неудовлетворительную емкость по скандию используемого фосфорсодержащего ионита при переработке скандийсодержащих растворов, в которых присутствует значительное количество титана и урана, и в связи с этим низкую степень очистки скандия от титана и урана, что делает дальнейший процесс получения оксида скандия малорентабельным.

Известен способ извлечения скандия из растворов переработки техногенного сырья [А.с. 1609166 СССР. Способ извлечения скандия из растворов от переработки отходов производства. Опубл. 10.05.2000, БИПМ 2000, N 13. С. 395]. Известный способ заключается в сорбции скандия из растворов от переработки различных отходов производства фосфорсодержащими ионитами с последующей промывкой ионита, десорбцией скандия карбонатсодержащим раствором, осаждением из карбонатного элюата скандийсодержащих малорастворимых соединений путем введения фторида алюминия в количестве 50-100 г на 1 г скандия при 70-90 °С и выдержкой образующейся суспензии в течение 1,5-3,0 часов.

К причинам, препятствующим достижению указанного ниже технического результата при использовании данного известного способа, относится большой расход реагентов для извлечения скандия из карбонатного элюата, неудовлетворительная избирательность извлечения скандия в осадок (что связано с соосаждением металлов примесей) и большой объем перерабатываемых растворов.

Известен твердый экстрагент (ТВЭКС) для извлечения скандия из растворов, синтезированный методом суспензионной сополимеризации стирола с дивинилбензолом в присутствии экстрагента трибутилфосфата с добавками инициаторов сополимеризации [Коровин В.Ю. и др. Переработка отходов титаномagneзиевых промвод с извлечением скандия твердым экстрагентом // Экотехнологии и ресурсосбережение, 1994, №3, с. 25-31]. Однако отмечена низкая селективность ТВЭКСа по отношению к катионам скандия, поскольку вместе со скандием в фазу ТВЭКСа извлекались торий, цирконий, титан и другие примеси, что приводило к необходимости введения в общую схему перечистных, в том числе чисто экстракционных, операций и приводило к безвозвратным потерям скандия. Среди промышленных экстрагентов широкое применение получил экстрагент ди-2-этилгексилфосфорная кислота (Д2ЭГФК). Это связано в немалой степени с тем, что его промышленный синтез сравнительно прост, а экстрагент химически и радиационно устойчив. Однако этот реагент имеет ограничения в применении, что связано с тем, что алкилфосфорные кислоты обеспечивают высокие коэффициенты распределения РЗЭ и других элементов, что обуславливает значительные трудности при реэкстракции и необходимости применения сильных агрессивных кислот в качестве реэкстрагентов.

1. Наиболее близким по совокупности существенных признаков к заявляемому изобретению (принят за прототип) является способ [Соколова Ю.В., Пироженко К.Ю. Сорбция скандия из сернокислых растворов с использованием фосфорсодержащих ионитов промышленных марок // Сорбционные и хроматографические процессы. 2015. № 4. С. 563–570] извлечения скандия из растворов, образующихся после извлечения урана из продуктивных растворов подземного выщелачивания, с использованием ионита Purolite S957 с функциональными группами: $-H_2PO_3$ и $-SO_3H$ или волокнистого ионита с аминотетилфосфоновой группой (совместная разработка ИФОХ РАН Беларуси и «Национального исследовательского технологического университета «МИСИС»). Повышение емкости ионита Purolite S957 по скандию в данном способе осуществляется посредством десорбции Fe(III) и Al(III) из насыщенного ионита Purolite S957 промывным 2М раствором серной кислоты. Степень десорбции Al(III) при промывке ионита 2М раствором серной кислоты составляла 26 %, степень десорбции Fe(III) – 28,4 %; потери Sc(III) при промывке в динамических условиях составляли 6,6 %. Для повышения

концентрации скандия в растворе авторами предлагается использовать десорбирующий раствор в цикле. В качестве десорбирующего раствора применяли 1М раствор гидродифторида аммония. В результате однократного использования раствора десорбента понижение концентрации реагента составляет 5%. Высокая растворимость скандия в растворе NH_4HF_2 позволяет проводить несколько циклов десорбции в обороте без доукрепления раствора. Десорбат скандия отделяли от осадка малорастворимых фторидов (Al, Fe, PЗЭ, U и Th) фильтрованием; богатый десорбат (после нескольких циклов десорбции) направляли на сорбционное концентрирование скандия в колонну ионитом АВ-17 (Сорбция 2 (подача раствора сверху, скорость 5 V уд /ч)). Десорбция скандия с АВ-17 (Десорбция 2) осуществлялась 1М раствором гидродифторида аммония в количестве 10 V уд. Первые пять удельных объемов десорбата направляли на осаждение соединений скандия, остальные находились в обороте стадии десорбции № 2. Выделение скандия из раствора десорбата 2 проводили осаждением в виде смеси комплексных фторидов скандия (КФС) введением твердого фторида натрия. При репульсации и промывке осадка КФС водой происходило отделение примесей Fe(III), Ti(IV), U(VI) и др., присутствующих в осадке в виде комплексных солей. Влажный осадок фторида скандия направляли на сушку. Высушенный осадок комплексного фторида скандия имел следующий состав, % масс.: скандий - 9,1; железо— 12,0; титан – 4,6; уран – 0,012; торий < 0,005 % [Пироженко К.Ю. Сорбционное извлечение скандия из возвратных растворов скважинного подземного выщелачивания урана.//Диссертация на соискание учёной степени кандидата технических наук. «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС». Москва, 2016 (прототип)].

Недостатком данного способа является необходимость двух циклов сорбции-десорбции скандия, с использованием различных ионообменных смол, что приводит к усложнению процесса концентрирования скандия.

Заявляемое техническое решение направлено на создание эффективного способа извлечения скандия из продуктивных растворов с использованием сорбента и технологических приемов, обеспечивающих извлечение скандия из высокосолевых растворов с концентрацией скандия менее 0,1 мг/дм³. При этом техническим результатом является повышение степени извлечения скандия из скандийсодержащих растворов.

СУЩНОСТЬ ИЗОБРЕТЕНИЯ

В основу изобретения положена задача по созданию эффективного технологического процесса извлечения скандия из техногенных сернокислых растворов, образующихся при добыче урана методом подземного выщелачивания с концентрацией скандия менее 0,1 мг/дм³.

Технический результат, достигаемый применением в технологическом процессе новой ионообменной смолы для извлечения скандия из высокосолевых растворов с концентрацией скандия менее $0,1 \text{ мг/дм}^3$, заключается в повышении емкостных характеристик ионообменной смолы, снижении затрат на сырье, высоких сорбционных показателях извлечения скандия при значениях pH от 1,0 -1,5 высокой скорости сорбции скандия.

Указанный технический результат достигается в способе извлечения скандия из скандийсодержащего раствора, образующегося после извлечения урана из продуктивного раствора подземного скважинного выщелачивания урана, который не требует корректировки pH для сорбции скандия, при этом в отличие от прототипа используют более селективный сорбент, представляющий собой ионообменную смолу марки MTS 9580, производитель фирма Purolite. Указанная ионообменная смола, получена на основе полимеров с функциональными группами фосфоновой кислоты, которые способствуют повышению селективности извлечения скандия из растворов сложного солевого состава.

В отличие от прототипа в процессе десорбции макро- и микропримесей с насыщенного ионита применяли 1М раствор серной кислоты, при этом степень десорбции составляла: Fe(III) – 81,2 %; Al(III) – 47,7 %; Th (IV) - 66,4 %; потери Sc(III) при промывке в динамических условиях составляли 0,68 %. Десорбцию скандия проводили 1М раствором гидрофторида аммония.

В отличие от прототипа операции сорбции и десорбции скандия проводили с использованием ионообменной смолы одной марки в одну стадию. Выделение скандия из десорбата проводили осаждением в виде смеси комплексных фторидов скандия (КФС) введением твердого кремнефтористого натрия.

Выбор данного осадителя обусловлен тем, что относительно высокая степень осаждения фторида скандия (~90 %) достигается при использовании в качестве осадителей фторсодержащих соединений: плавиковой кислоты, фторида калия или фторида натрия, в случае переработки сравнительно богатых по скандию растворов с концентрацией по Sc_2O_3 более 1 г/л. Использование в качестве осадителя натрия кремнефтористого способствовало увеличению эффективности выделения КФС из десорбатов с концентрацией по Sc_2O_3 менее 1 г/л с 84,8 % (при использовании фторида натрия) не менее 93 % (при использовании натрия кремнефтористого). После промывки КФС водой с последующим обезвоживанием осадка, полученный высушенный осадок комплексного фторида скандия имел следующий состав, % масс.: скандий - 8,6; железо – 16,6; кремния – 4,7; уран – 0,021; тория - 0,005 %.

Таким образом, представленные данные показывают, что осуществление процесса получения концентрата скандия по заявляемому способу позволяет существенно упростить

производственный процесс и снизить потери скандия при переработке скандийсодержащего сырья.

ОСУЩЕСТВЛЕНИЕ ЗАЯВЛЯЕМОГО СПОСОБА ПОДТВЕРЖДАЕТСЯ СЛЕДУЮЩИМИ ПРИМЕРАМИ.

Пример 1. Навески сорбента, массой 6,0 г помещали в стеклянные стаканы объемом 1 л. В каждый стакан заливали 0,6 л модельного раствора. Раствор перемешивали со смолой при помощи механической мешалки при комнатной температуре в течение не менее 100 ч. По окончании процесса сорбент отделяли от раствора фильтрованием через бумажный фильтр, в полученных фильтратах измеряли концентрацию скандия, радиоактивных элементов и железа и рассчитывали степень их извлечения в сорбент. Результаты расчетов приведены в таблице 1.

Таблица 1 - Результаты расчетов содержания компонентов в смоле, % от содержания в исходном растворе

Марка сорбента	Sc	U	Th	Fe
ТВЭКС Д2ЭГФК	75,4	50,0	81,1	5,9
Purolite S957	90,9	75,0	75,6	84,4
Purolite MTS 9580	92,5	15,0	15,6	47,6

Согласно результатам таблицы 1, можно сделать вывод о более высокой степени извлечения скандия из растворов сложного солевого состава при использовании сорбента Purolite MTS 9580.

Пример 2. В процессе десорбции навески насыщенных в статических условиях сорбентов массой 1,5 г помещали в 20 мл десорбирующего раствора и при постоянном перемешивании выдерживали более 20 часов. В качестве десорбирующих агентов рассмотрены растворы следующего состава, г/л: NH_4HF_2 – 57; NH_4NO_3 – 560; Na_2CO_3 – 106; NH_4HCO_3 – 79. После указанной продолжительности выдержки сорбентов в перечисленных растворах, твердую и жидкую фазу разделяли посредством фильтрации. В фильтратах измеряли концентрацию скандия, урана, тория и железа. По результатам измерений концентрации компонентов в фильтратах рассчитывали степень десорбции скандия и попутных элементов из сорбентов. Полученные результаты расчетов приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Степень десорбции скандия и попутных компонентов из смолы, % от исходного содержания в смоле

Десорбирующий раствор	Sc	U	Th	Fe
	Purolite S957			
NH_4HF_2	91,4	73,4	19,9	47,0
NH_4NO_3	0,1	0,8	0,0	0,3
Na_2CO_3	43,2	75,8	62,4	0,9

	<i>Purolite MTS 9580</i>			
NH_4HF_2	98,3	83,4	33,3	51,8
NH_4NO_3	67,4	71,4	2,6	60,3
Na_2CO_3	0,0	0,1	0,1	0,0

Согласно результатам, представленным в таблице 2, наиболее перспективным раствором для десорбции скандия является водный раствор бифторида аммония, степень десорбции скандия превышала 90 %.

Пример 3. В десорбате объемом 200 дм³ вводили 2 г осадителя и выдерживали заданное время при комнатной температуре. После выделения твердой фазы посредством фильтрации отделяли водную фазу. В фильтрате измеряли концентрацию скандия и сопутствующих компонентов. Параметры экспериментов по выделению скандия в твердую фазу и полученные результаты приведены в таблице 3. Дополнительно в таблице 3 приведены результаты расчетов по определению степени извлечения скандия в твердую фазу ($D_{(\text{Sc})}$, %).

Таблица 3 - Определение параметров при выделении скандия в твердую фазу (концентрация компонентов в фильтрате, мг/л)

Осадитель	Sc	Fe	Th	U	$D_{(\text{Sc})}$, %
NaF	36,2	12,50	4,4	77,1	46,7
Na₂SiF₆	9,6	11,45	4,4	88,4	87,6

Пример 4. Определение основных технологических показателей сорбции скандия на сорбенте Purolite MTS 9580 проводили следующим способом. Сорбцию скандия проводили из продуктивных сернокислых растворов, образующихся при извлечении урана методом ПСВ с концентрацией скандия 0,05-0,09 мг/дм³ в колонных аппаратах, с геометрическим объемом - 0,0074 м³ с неподвижным слоем ионита. Число аппаратов сорбции - 2. Значения скорости пропускания раствора через слой ионита варьировались от 5,8 до 7,8 уд. об. в час. Содержание скандия в растворах после сорбции находилось на уровне 0,1-0,2 мг/дм³. С целью повышения емкости ионита по скандию периодически проводилась десорбция макропримесей Fe, Al и микропримесей U и Th с насыщенного ионита Purolite MTS 9580 промывным 1М раствором серной кислоты с последующим донасыщением ионита по скандию. Объем пропущенного раствора МСУ между операциями промывки составлял 5 м³, что соответствовало 380 уд.В. В процессе опытно-промышленных испытаний проведена оценка эффективности десорбции макро и микропримесей, результаты которой приведены в таблице 4.

Таблица 4 – Степень десорбции при промывке, % к количеству в сорбенте

Элемент	Предлагаемый способ	Прототип
---------	---------------------	----------

	Минимум	Максимум	Среднее	
U	0,2	0,6	0,3	-
Th	51,2	75,0	66,4	-
Fe	77,7	85,3	81,2	28,4
Sc	0,56	0,9	0,7	6,6

На основании результатов анализа данных, представленных в таблице 4, можно сделать вывод об эффективной десорбции железа и тория в процессе промывки сорбента раствором серной кислоты: в среднем 81,2 и 66,4 % соответственно, при этом степень десорбции железа в предлагаемом способе в 3 раза превышает аналогичный показатель прототипа. Потери скандия при проведении десорбции балластовых примесей в заявляемом способе в 9,4 раза меньше чем в прототипе (0,7 % и 6,6 % соответственно).

Выделение скандия в осадок проводили из десорбата (с концентрацией скандия менее 1 г/л) первого цикла операции сорбции/десорбции скандия, в отличие от прототипа в котором предусмотрено два цикла сорбционного концентрирования, с использованием в качестве осадителя кристаллического порошка натрия кремнефтористого. Степень десорбции скандия составляла 90,4 %.

Формула

1. Способ извлечения скандия из продуктивных растворов, включающий сорбцию скандия из скандийсодержащего раствора на ионите, содержащего функциональные группы фосфоновой кислоты, промывку насыщенного ионита, десорбцию скандия из насыщенного ионита раствором бифторида аммония с получением десорбированного ионита, который направляют на повторную сорбцию скандия, и раствора десорбции, с последующим осаждением концентрата скандия путем его обработки натрием кремнефтористым, отличающийся тем, что в процессе сорбции используется ионообменная смола, характеризующаяся повышенной селективностью извлечения скандия из растворов сложного солевого состава.

2. Способ по п. 1, отличающийся тем, что для десорбции с насыщенного ионита балластных примесей используют 1М раствор серной кислоты.

3. Способ по п. 1, отличающийся тем, что для осаждения соединений скандия из десорбатов используется натрий кремнефтористый.

ОТЧЕТ О ПАТЕНТНОМ ПОИСКЕ
(статья 15(3) ЕАПК и правило 42 Патентной инструкции к ЕАПК)

Номер евразийской заявки:

202291982

А. КЛАССИФИКАЦИЯ ПРЕДМЕТА ИЗОБРЕТЕНИЯ:

C22B 59/00 (2006.01)
C01F 17/13 (2020.01)
C22B 3/24 (2006.01)
C22B 3/42 (2006.01)
C22B 3/44 (2006.01)
B01J 20/02 (2006.01)

Согласно Международной патентной классификации (МПК)

Б. ОБЛАСТЬ ПОИСКА:

Просмотренная документация (система классификации и индексы МПК)
B01J 20/00, 20/02, C01F 17/13, C22B 3/00, 3/24, 3/42, 3/44, 59/00

Электронная база данных, использовавшаяся при поиске (название базы и, если, возможно, используемые поисковые термины)
EAPATIS, Espacenet, Patentscope, USPTO, RUPTO, elibrary.ru, Reaxys, ScienceDirect, Yandex

В. ДОКУМЕНТЫ, СЧИТАЮЩИЕСЯ РЕЛЕВАНТНЫМИ

Категория*	Ссылки на документы с указанием, где это возможно, релевантных частей	Относится к пункту №
Y	СОКОЛОВА Ю. В. и др. Сорбция скандия из сернокислых растворов с использованием фосфорсодержащих ионитов промышленных марок, СОРБЦИОННЫЕ И ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ, 2015, т. 15, вып. 4 с. 563-570	1-3
Y	ПИРОЖЕНКО К. Ю. Сорбционное извлечение скандия из возвратных растворов скважинного подземного выщелачивания урана, Диссертация на соискание учёной степени кандидата технических наук, Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный Исследовательский технологический университет «МИСиС», Москва, 2016, [онлайн] [найдено 2023-01-20] Найдено в < https://misis.ru/science/dissertations/2016/3269/ > с. 7 абзац 2, с. 34 строки 1-2 снизу, с. 97, с. 101 абзац 2	1-3
A	KZ 34597 В (ТОВАРИЩЕСТВО С ОГРАНИЧЕННОЙ ОТВЕТСТВЕННОСТЬЮ ИНСТИТУТ ВЫСОКИХ ТЕХНОЛОГИЙ) 2020-09-25 реферат, с. 2-3	1-3
A	RU 2694866 C1 (АО «ГРУППА КОМПАНИЙ «РУСРЕДМЕТ») 2019-07-17 весь документ	1-3
A	WO 2013/138900 A1 (ORBITE ALUMINAE INC) 2013-09-26 весь документ	1-3

см. ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЙ ЛИСТ

☐ последующие документы указаны в продолжении

* Особые категории ссылочных документов:

«А» - документ, определяющий общий уровень техники

«D» - документ, приведенный в евразийской заявке

«E» - более ранний документ, но опубликованный на дату подачи евразийской заявки или после нее

«O» - документ, относящийся к устному раскрытию, экспонированию и т.д.

"P" - документ, опубликованный до даты подачи евразийской заявки, но после даты испрашиваемого приоритета"

«Т» - более поздний документ, опубликованный после даты приоритета и приведенный для понимания изобретения

«X» - документ, имеющий наиболее близкое отношение к предмету поиска, порочащий новизну или изобретательский уровень, взятый в отдельности

«Y» - документ, имеющий наиболее близкое отношение к предмету поиска, порочащий изобретательский уровень в сочетании с другими документами той же категории

«&» - документ, являющийся патентом-аналогом

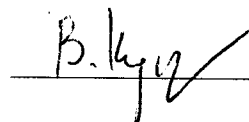
«L» - документ, приведенный в других целях

Дата проведения патентного поиска: **20/01/2023**

Уполномоченное лицо:

Заместитель начальника Управления экспертизы

Начальник отдела химии и медицины



А.В. Чебан

ОТЧЕТ О ПАТЕНТНОМ ПОИСКЕ
(дополнительный лист)

Номер евразийской заявки:

202291982

ДОКУМЕНТЫ, СЧИТАЮЩИЕСЯ РЕЛЕВАНТНЫМИ (продолжение графы В)

Категория*	Ссылки на документы с указанием, где это возможно, релевантных частей	Относится к пункту №
A	YESSIMKANOVA U. et al. The Study of the Kinetic Characteristics of Sorption of Scandium of Ion Exchanger Purolite MTS9580 from Return Circulating Solutions of Underground Leaching of Uranium Ores, EURASIAN CHEMICO-TECHNOLOGICAL JOURNAL, vol. 22, 2020, p. 135-140, [онлайн] [найдено 2023-01-20] Найдено в <https://doi.org/10.18321/ectj961> весь документ	1-3