

PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

Zveřejněná podle §31 zákona č. 527/1990 Sb.

(21) Číslo dokumentu:

2022-121

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.:

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **16.03.2022**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **15.02.2023**
(Věstník č. 7/2023)

B03C 1/00 (2006.01)
B03C 1/02 (2006.01)
C01F 17/10 (2020.01)
C01F 15/00 (2006.01)
C01G 33/00 (2006.01)
C01G 25/00 (2006.01)
C01G 43/00 (2006.01)
C01G 27/00 (2006.01)

(71) Přihlašovatel:
Česká geologická služba, Praha 1, Malá Strana, CZ

(72) Původce:
Ing. František Ptíčen, Praha 8, Kobylisy, CZ
prof. RNDr. Jiří Frýda, Dr., Praha 6, Dejvice, CZ
RNDr. František Laufek, Ph.D., Praha 5, Stodůlky, CZ
Ing. Petr Bohdálěk, Křečovice, CZ
Mgr. Martin Štrba, Sýkořice, CZ

koncentrát zirkonu v nemagnetickém podílu. Tímto postupem je možné po předúpravě drcením, mletím a tříděním také rozdělit neaktivní a aktivní minerály a zkoncentrovat radioaktivní částice (Hf, Th, U atd.) při vyšších gradientech magnetického pole.

(54) Název přihlášky vynálezu:
Způsob získávání koncentrátů prvků vzácných zemin, niobo-tantalátů, zirkonu a aktivních látek postupnou gradientovou magnetickou separací v proměnlivém magnetickém poli

(57) Anotace:
Způsob získávání koncentrátů vzácných zemin REE a yttria, niobo-tantalátů, zirkonu a aktivních koncentrátů s obsahem Th, Hf, U apod., včetně jejich rozdělení ve směsi postupnou gradientovou magnetickou separací v proměnlivém magnetickém poli. Postupným zvyšováním indukce magnetického pole v gradientech 0-0,25 T, 0,25-0,5 T, 0,5-0,75 T, 0,75-1,0 T, 1,0-1,25 Tesla a více vznikají z nemagnetického podílu koncentráty niobo-tantalátů, REE+yttria, zirkonu a radioaktivních prvků. Nejslabší magnetické pole (0-0,25 T) zachytí balastní feromagnetické minerály a látky, včetně odpadních, v magnetickém podílu. V nemagnetickém podílu zůstávají niobo- tantaláty, REE a zirkon, včetně Th, Hf, U apod. Působením silnějšího nebo stejného magnetického pole (0,25-0,50 T) se z tohoto nemagnetického podílu získá Nb-Ta koncentrát (columbit) v magnetickém podílu a v nemagnetickém podílu REE+Y a zirkon. Magnetickou separací při indukci magnetického pole 0,50-0,75 T se získá z tohoto nemagnetického podílu koncentrát REE+Y v magnetickém podílu a

Způsob získávání koncentrátů prvků vzácných zemin, niobo-tantalátů, zirkonu a aktivních látek postupnou gradientovou magnetickou separací v proměnlivém magnetickém poli

5 Oblast techniky

Oblastí využití vynálezu je získávání neaktivních koncentrátů vzácných zemin REE a yttria, niobo-tantalátů, zirkonu a aktivních látek typu sloučenin thoria, hafnia a uranu postupnou gradientovou magnetickou separací po provedení rozdělení minerálů obsahujících REE a/nebo niobo-tantaláty a/nebo zirkon a/nebo aktivní látky podle magnetického gradientu ve vytvořeném proměnlivém magnetickém poli.

Dosavadní stav techniky

15 Minerály a látky se dělí podle magnetické susceptibility (jde o fyzikální veličinu, která popisuje chování materiálu ve vnějším magnetickém poli) na diamagnetické (mají nízké a záporné hodnoty magnetické susceptibility, do této skupiny řadíme například vápenec, dolomit, křemen, grafit, galenit, sádrovec, diamant, halit, kaolin, živec apod.), které nejsou zmagnetovatelné, dále na
20 paramagnetické (mají hodnoty magnetické susceptibility malé a kladné a do této skupiny patří například minerály jako je chlorit, pyrit, amfibol, pyroxen, olivín, biotit apod.) a feromagnetické, které jsou v magnetickém poli nejsnadněji zmagnetovatelné (nejznámější látky, které projevují feromagnetismus za pokojové teploty, jsou například prvky železo, kobalt, nikl, gadolinium, dále pak značné množství slitin i sloučenin nekovových). Mezi feromagnetické látky patří
25 i feromagnetické minerály, které jsou silně magnetické, vykazují magnetickou hysterezi a udrží si remanentní magnetizaci, i když jsou odstraněny z magnetického pole. Mezi takové magnety patří například magnetit, titanomagnetit, maghemit, pyrotin, goethit, hematit apod. Praktické rozdělení přírodních minerálů a látek ve vnějším magnetickém poli však nemusí být jednoznačně určené vlivem směsných minerálů, rostlic a inkluzí.

30 Magnetická separace v provedení za sucha nebo v suspenzi se běžně používá v průmyslu k oddělení zmagnetizovatelných látek od látek diamagnetických, které nereagují na sílu magnetického pole. Průmyslově se tak čistí například kaoliny od minerálů železa a titanu, získávají se různé kovy (např. Li v podobě lithných slíd) od balastních silikátových minerálů apod. Při
35 magnetické separaci vždy vzniká tak zvaný magnetický podíl, kde se koncentrují zmagnetizované látky, prvky, oxidy či minerály a nemagnetický podíl, který obsahuje nezmagnetizovatelné (diamagnetické) prvky, oxidy či minerály. Pokud jde o získávání kovů a vzácných prvků, oxidů či minerálů dobře zmagnetizovatelných ve vnějším magnetickém poli, pak je magnetický podíl hlavní složkou a balastní, obvykle silikátové či vápencové minerály, jsou obsaženy v nemagnetickém
40 podílu. Tak například patent CZ 306697 B6 „Způsob získávání koncentrátů vzácných a strategických prvků, oxidů a minerálů selektivní magnetickou separací“ z roku 2018 popisuje způsob získávání koncentrátů vzácných a strategických prvků, oxidů a minerálů selektivní magnetickou separací, kdy se nejprve zpracováváný materiál podrobí magnetické separaci za sucha v prášku nebo za mokra v suspenzi při indukci o velikosti 1 až 5 T, vyznačující se tím, že po
45 vzniku magnetického a nemagnetického podílu se takto získaný magnetický podíl opětovně selektivně rozdělí působením slabšího magnetického pole než 1 T (např. 0,1 až 0,35 T) na dvě části, kde v první části jsou více zmagnetizovatelné látky, to je zejména fero a feromagnetické látky nebo i směsné látky na ně vázané, obsahující látky vybrané ze skupiny zahrnující zejména lithium Li, rubidium Rb, niob Nb apod., a ve zbývajících částech zpravidla hůře zmagnetizovatelné látky, to je
50 para a diamagnetické látky, čímž se navyšuje koncentrace žádaného prvku, oxidu nebo minerálu. Jiným příkladem využití magnetické separace při úpravě chudých rud je japonsko-indický článek z časopisu Minerals (Ilhwan Park et al. (2021): Beneficiation of Low-Grade Rare Earth Ore from Khalzan Buregtei Deposit (Mongolia) by Magnetic Separation, 11-01432), kde se vzácné zeminy REE získávají kombinovanou magnetickou separací ve frakci 0,1 až 0,5 mm za sucha a ve frakci

75 až 106 μm (0,075 až 0,106 mm) v suspenzi při indukci magnetického pole 0,8 Tesla, kdy se z nekvalitní suroviny získávají REE s výtěžností až 80 %.

5 Podstata vynálezu

Předmětem vynálezu je postup úpravy nerostných surovin, minerálů, sloučenin a odpadních produktů s cílem získávání koncentráту prvků vzácných zemin (REE) a yttria (Y), koncentráту niobo-tantalátů, koncentráту zirkonu a koncentráту aktivních minerálů obsahujících radioaktivní Th, Hf, U apod. postupnou, gradientovou magnetickou separací v proměnlivém magnetickém poli. Uvedeným postupem je možné získávat samostatně nebo oddělovat od sebe koncentráty minerálů obsahující tyto vzácné zeminy, Nb-Ta, zirkon a aktivní složky nesoucí radioaktivní prvky jako U, Th, Hf apod. postupným účinkem selektivně proměnlivého magnetického pole s gradientem 0,25 Tesla. Separovaný přírodní nebo odpadní materiál obsahující uvedené zájmové minerály a prvky se po nadrcení a vytržení na vhodnou zrnitost může (pokud materiál obsahuje lehké minerály typu křemene, živců, slíd atd.) anebo nemusí nejprve zbavit lehkých minerálů o hustotě pod 2,96 g/cm³ a těžký podíl s částicemi o hustotě nad 2,96 g/cm³ se pak podrobí slabému účinku magnetického pole, např. při indukci 0 až 0,25 Tesla za sucha anebo v suspenzi, kdy se v magnetické části (podílu) zachytí nejvíce zmagnetizovatelné částice minerálů nebo sekundárního odpadu (ferromagnetické a ferimagnetické látky, např. magnetit, ilmenit apod., ale i v odpadu Fe, Ni, Co atd.) a v „nemagnetické“ části méně zmagnetizovatelné částice minerálů. Tím se získá první nejlépe zmagnetizovatelný koncentrát (G1), vlastně balastních minerálů a prvků v magnetickém podílu. Vzniklá „nemagnetická“ část se dále, například v kaskádovém uspořádání magnetických polí od nejnižší intenzity (0,05 T) po nejvyšší (až 10 T) po gradientu magnetického pole 0,25 Tesla, podrobí magnetické separaci při vyšší nebo stejné indukci magnetického pole (např. 0,25 až 0,50 T), kdy opět vzniká magnetická část s obsahem již méně zmagnetizovatelných minerálů, vyžadující větší sílu vnějšího magnetického pole (např. se získá koncentrát niobo-tantalátu columbitu) a „nemagnetický“ podíl obsahující minerály REE+Y a zirkonu, které se při této indukci nezachytily v magnetické části v původně „nemagnetického“ podílu. Jak je vidět, část tzv. původně nemagnetického podílu vzniklého při nižší indukci magnetického pole může při následném podrobení ve stejném nebo vyšším selektivním magnetickém poli přejít do magnetické části.

Tento „nemagnetický“ podíl se poté opět podrobí magnetické separaci při ještě větší síle magnetického pole (například 0,50 až 0,75 Tesla). V tom případě dojde opět k oddělení části magnetické (se zmagnetizovatelnými minerály REE) a v „nemagnetickém“ podílu jsou minerály původně ve slabším poli nezmagnetizovatelné (např. zirkon, kasiterit apod.). Zvýšením gradientu magnetického pole o 0,25 T (0,75 až 1,0 T) lze z tohoto nemagnetického podílu rozdělit opět část zmagnetizovatelných minerálů (v magnetické části) od vzniklého nemagnetického podílu. Tak lze *per partes* postupovat dále zvyšováním gradientu magnetického pole se selektivním oddělováním minerálů a prvků se současným jejich koncentrováním.

Postupným (gradientovým) zmagnetováním zastoupených předmětných minerálů nebo odpadů ve směsi anebo samostatně nesoucích prvky vzácných zemin a yttria, Nb-Ta, Zr, Th, Hf, U apod. ve vznikajícím nemagnetickém podílu dochází k žádanému rozdělení minerálů a prvků a zároveň jejich zkoncentrování. Čím užší je rozpětí gradientu magnetické indukce (v našem případě 0,25 T), tím selektivněji je možné minerály a prvky, včetně ze sekundárních odpadů, rozdělit od sebe a příznivě zvýšit jejich koncentraci. V případě našeho návrhu lze úspěšně rozdělit od sebe ze směsi minerálů obsahujících columbit, REE a zirkon a zkoncentrovat postupně v proměnlivém magnetickém poli popsáním způsobem balastní, nejvíce zmagnetizovatelné minerály (pozice G1) a získat koncentrát niob-tantalátu columbitu (na pozici G3), dále při vyšší nebo stejné hodnotě intenzity magnetického pole prvky vzácných zemin REE + yttrium (G5) a při největší síle magnetického pole zůstává v nemagnetickém podílu zirkon, někdy s inkluzemi radioaktivních prvků anebo i vzácných zemin. Zvyšováním intenzity magnetického pole lze i původně, podle teorie nezmagnetizovatelné (diamagnetické) minerály, díky srostlícím s paramagnetickými nebo ferromagnetickými minerály, zmagnetizovatelnými inkluzemi apod., zmagnetizovat a tím převést

do magnetické části (podílu). Čisté diamagnetické minerály zůstávají i při nejvyšší síle magnetického pole v nemagnetickém podílu (např. čistý zirkon, křemen, živec, kalcit apod.). Současně je zřejmé, že gradientovou magnetickou separací za sucha i v suspenzi se původně nemagnetický podíl minerálů obsahující niobo-tantaláty a/nebo vzácné zeminy a/nebo zirkon působením silnějšího anebo stejného magnetického pole rozděluje na část magnetickou a nemagnetickou, resp. i na část neaktivní a aktivní tzn., že podle velikosti gradientu magnetické indukce lze nejen rozdělit minerály ve směsi, ale i koncentrovat je buď v magnetickém nebo v nemagnetickém podílu. Dočištění, a tím i získání vyšších koncentrací REE+Y, niobo-tantalátů a zirkonu, lze provést při stejné indukci magnetického pole opakovanou magnetickou separací.

Příklady uskutečnění vynálezu

Příklad 1 – Vzácné zeminy REE+Y a minerály Ti v křemenném písku a jílovině.

Vzorek štěrkopísku Chlum nad Malší v zrnitosti 0 až 4 mm byl postupně technologicky upraven se získáním jemného podílu z hydrocyklónu (přepadu) s obsahem asi 6 % hmotn. těžkých minerálů s hustotou nad 2,96 g/cm³ v jemné prachovito-písčité a jílové frakci pod cca 0,50 mm. Těžký podíl v zrnitostní frakci cca 0 až 0,50 mm obsahoval ilmenit FeTiO₃, vzácné zeminy REE + yttrium Y, zirkon, radioaktivní U a Th apod. Chemicky bylo v těžkém podílu zjištěno například asi 41 % hmotn. titanu, 24 % hmotn. železa, ale také asi 0,24 % hmotn. Ce, 0,12 % hmotn. La, 0,15 % hmotn. Nd, 0,04 % hmotn. Pr, 0,17 % hmotn. Y, 0,08 % hmotn. Zr, 0,09 % hmotn. V, 0,03 % hmotn. Sc, ale také 0,009 % hmotn. Th, 0,008 % hmotn. U apod. Cílem bylo podle navrženého řešení rozdělit a zkoncentrovat ilmenit jako zdroj pro výrobu titanové běloby (bílé plnidlo) – koncentrát č. 1, dále získat koncentrát č. 2 REE+Y a koncentrát č. 3 zirkon. Po zmagnetování nejslabším gradientem magnetické indukce 0 až 0,25 Tesla byl získán v pozici G1 jako magnetický podíl koncentrát sloučenin Fe a Ti, nejlépe zmagnetizovaných (ilmenit). V nemagnetické části (pozice G5) bylo zjištěno například zkoncentrování vzácných zemin REE (např. 0,58 % hmotn. Ce, 0,29 % hmotn. La, 0,28 % hmotn. Nd, 0,08 % hmotn. Pr) a 0,4 % hmotn. Y, dále 0,18 % hmotn. Zr, 0,12 % hmotn. V, ale také 0,04 % hmotn. radioaktivního Th, 0,02 % hmotn. U apod. Po další suché magnetické separaci tohoto nemagnetického podílu při indukci mag. pole 0,25 až 0,50 T byl získán nemagnetický podíl v pozici G5 s příznivě extrémně navýšeným obsahem REE+Y (např. 2,2 % hmotn. Ce, 1,2 % hmotn. La, 0,94 % hmotn. Nd, 0,3 % hmotn. Pr a 1,73 % hmotn. Y), ale také např. 0,44 % hmotn. V, 0,92 % hmotn. Zr, 0,46 % hmotn. Th, 0,05 % hmotn. U apod. Byly tak získány koncentráty titanu a REE+Y. Hlavním produktem úpravy jíloviny a prachovito-jemně písčitého přepadu z hydrocyklónu je navíc, po snížení obsahu sloučenin Fe a Ti, kvalitní žáruvzdorný kameninový jíl. Výsledky postupu úpravy gradientové magnetické separace uvádí tabulka I.

Tabulka I – Chemická analýza nemagnetického těžkého podílu (nad 2,96 g/cm³) Chlum nad Malší po gradientové SMS

Gradient mag. pole (Tesla)	nemagnetický těžký podíl										
	Ce %	La %	Nd %	Pr %	Sm %	Gd %	Y %	Zr %	V %	Th %	U %
0 těžký podíl	0,24	0,12	0,15	0,04			0,17	0,08	0,09	0,009	0,008
0 až 0,25	0,58	0,29	0,28	0,08			0,39	0,18	0,12	0,04	0,02
0,25 až 0,50	2,21	1,22	0,94	0,44			1,73	0,92	0,44	0,46	0,05
0,50 až 0,75	5,00	2,42	2,23	0,60	0,43	0,39					

Pozn. Sm, Gd těžké vzácné zeminy

Příklad 2 – IB 2 Sierra Leone columbit, REE a zirkon

Vzorek přírodního niobo-tantalátu ze Sierra Leone obsahoval asi 53 % hmotn. minerálu columbitu, 16 % hmotn. ilmenitu, 12 % hmotn. zirkonu, 8 % hmotn. rutilu, 3,5 % hmotn. monazitu, granát, křemen apod. Chemicky například asi 20 % hmotn. Fe_2O_3 , 20 % hmotn. TiO_2 , 8,5 % hmotn. Ta_2O_5 , 18,9 % hmotn. Nb_2O_5 , 11,5 % hmotn. ZrO_2 , 1,7 % hmotn. P, 0,7 % hmotn. Nd_2O_3 , 0,16 % hmotn. Y, 0,69 % hmotn. ThO_2 apod. Po vložení přírodního materiálu o zrnitosti 0,1 až 2 mm do zařízení s proměnlivým magnetickým polem 0 až 0,25 T (pozice G1 a G2), 0,25 až 0,5 T (pozice G3 a G4) a 0,50 až 0,75 T (pozice G5) byly získány koncentráty: ilmenitu FeTiO_3 (až 60 % hmotn.)/G1+G2/ při výnosu asi 25 % hmotn., koncentrát columbitu (až 91 % hmotn.)/G3+G4/ při výnosu asi 53 % hmotn. a koncentrát vzácných zemin REE+Y a zirkonu (27,5 % hmotn. monazitu, 56 % hmotn. zirkonu atd.)/G5/ v množství asi 22 % hmotn. V nemagnetickém podílu G5 se navíc zkoncentrovaly aktivní minerály s obsahem až 1,68 % hmotn. ThO_2 . Výsledky postupné, gradientové suché magnetické separace nemagnetického podílu vzorku IB2 uvádí tabulka II. Z ní je zřejmé, že i bez gravitačního třídění a získání těžkého podílu bylo možné rozdělit a zkoncentrovat přírodní niobo-tantalát na nejméně tři využitelné produkty: koncentrát ilmenitu, koncentrát niobo-tantalátu s nárůstem minerálu columbitu z 53 % hmotn. na 91 % hmotn., tj. zvýšení o cca 38 % hmotn. a koncentrát REE+Y (např. 5 % hmotn. CeO_2 , 1,44 % hmotn. Nd_2O_3 atd.), ale i zirkonu (až 48 % hmotn.) s obsahem aktivních minerálů (např. 1,32 % hmotn. HfO_2 , 1,68 % hmotn. ThO_2 apod.). Další gradientovou magnetickou separací je možné dále oddělit nemagnetický podíl G5 na pouze koncentrát REE+Y od koncentrátu zirkonu s aktivními minerály v inkluzích a po další úpravě a působení vyššího gradientu magnetického pole separovat část neaktivní (zirkon) od aktivní (radioaktivní Th, U, Hf apod.).

Tabulka II – Difrakční mineralogická analýza vybraných zájmových minerálů získaných v podílech po gradientové SMS (dopočet není 100 %)

Gradient mag. pole (Tesla)						
	výnos % hmotn	columbit	zirkon	monazit	ilmenit	rutil
0 Původní vzorek	100	53	12	3,5	16	8
0 až 0,25 G1+G2 Ilmenit silně magnetický podíl	25	11	3		38	2
0,25 až 0,50 G3+G4 columbit slabě magnetický podíl	53	92			1,8	
0,25 až 0,50 podíl G5 REE+Y+zirkon+aktiv.min. nemagnetický podíl	22		55,8	26,7		7,6

Příklad 3 – REE + Y v albitické hornině Hůrky

Perspektivním ložiskem prvků vzácných zemin REE a yttria je živcová (albitická) hornina Hůrky u Rakovníka. Úkolem bylo separovat a zkoncentrovat minerály s obsahem REE+Y v mineralogicky i technologicky složité surovině s převahou sodných živců. Po nadrcení a vytřídění zrnitostní frakce 0,1 až 0,5 mm byl získán po separaci v těžké kapalině o hustotě nad 2,96 g/cm³ těžký podíl TM, který se dále podrobil gradientové magnetické separaci v úzkých pásmech proměnlivého magnetického pole 0 až 0,25 T (pozice G1 a G2 s nejvíce zmagnetizovatelnými minerály), 0,25 až 0,50 T (pozice G3 a G4 s méně zmagnetizovatelnými minerály) a pozice G5 s nemagnetickým podílem při stejné indukci magnetického pole. V tabulce III jsou uvedeny dosažené výsledky. Z tabulky vyplývá, že se vzácné zeminy REE+Y získané z těžkého podílu koncentrují v nemagnetickém podílu G5 (sumárně až 0,96 % hmotn.), po úpravě v selektivním magnetickém poli s gradientem 0 až 0,25 Tesla se zachytily v magnetickém podílu nejvíce zmagnetizovatelné částice s výnosem asi 44 % hmotn., v nemagnetickém podílu

s gradientem 0,25 až 0,50 Tesla byl zvýšen například obsah Ce z původních asi 800 ppm (tj. 0,08 % hmotn.) na 0,45 % hmotn., lanthan La z cca 600 ppm (0,06 % hmotn.) na téměř 3000 ppm, tj. 0,3 % hmotn. Opakovanou gradientovou magnetickou separací při stejné indukci magnetického pole lze „dočistit“ i magnetické podíly G1 až G4 a získat další zvýšení REE+Y a zirkonu, který lze po aplikaci vyššího gradientu magnetického pole (např. 0,75 až 1 Tesla) rozdělit od REE+Y a získat tak koncentrát zirkonu (viz příklad č. 4).

Tabulka III – Chemická analýza směsi těžkých minerálů o hustotě nad 2,96 g/cm³ vrtu JK-1 po gradientové magnetické separaci (R+Y je REE+Y).

Vzorek	%hmotn · podíl	Zr	Y	La	Ce	Pr	Nd	REE+Y
		ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
Vrt JK-1 směs TM G1	19,7	4984	79	<LOD	405	<LOD	<LOD	484
Vrt JK-1 směs TM G2	24,2	2674	228	361	575	<LOD	<LOD	1164
Vrt JK-1 směs TM G3	33,3	2936	428	1287	2053	<LOD	<LOD	3768
Vrt JK-1 směs TM G4	9,1	9355	727	2207	3190	<LOD	<LOD	6124
Vrt JK-1 směs TM G5	13,7	99050	833	2997	4517	415	813	9575

Pozn: <LOD pod mezí detekce

Příklad 4 – Získávání koncentráту zirkonu Zr, resp. ZrSiO₄

V surovině Hůrky byl zjištěn zvýšený obsah zirkonu Zr, který lze gradientovou magnetickou separací v selektivním, proměnlivém magnetickém poli výrazně zvýšit a získat tak koncentrát Zr (viz příklad ad 3). Po provedení opakované suché magnetické separace podílů G1-G4 při stejném gradientu indukce 0,25 až 0,50 Tesla se zvýšila koncentrace REE+Y na 1,96 % hmotn. a koncentrace Zr na cca 115 000 ppm, tj. 11,5 % hmotn. Zr. Naším dalším úkolem bylo oddělit od sebe prvky vzácných zemin REE+Y a koncentrovat zvláště zirkon. K tomu byla využita gradientová magnetická separace nemagnetického podílu G5 při síle magnetického pole 0,50 až 0,75 Tesla. V magnetické části byl tak získán koncentrát vzácných zemin a yttria a v nemagnetickém podílu koncentrát zirkonu. Výsledky uvádí tabulka IV.

Tabulka IV – Chemická analýza nemagnetického těžkého podílu (nad 3,3 g/cm³) po suché gradientové magnetické separaci (SMS)

Gradient mag. Pole (Tesla)	nemagnetický těžký podíl G5						
	Ce %	La %	Nd %	Pr %	Y %	Zr %	V %
G5 po opakované SMS	0,98	0,65	0,08	0,04	0,2	11,5	0,23
0,50 až 0,75 G3 magnetický podíl	1,55	0,88	0,35	0,12	0,54	0,25	0,55
0,50 až 0,75 G5 nemagnetický p.	0,1				0,03	25,8	
koncentrát REE+Y	3,44 % hmotn.						
koncentrát Zr	25,8 % hmotn.						

Příklad 5 – Oddělení vzácných zemin REE, zirkonu a radioaktivních prvků Hf , U a Th

Surovina IB 2 ze Sierra Leone bohatá na prvky vzácných zemin, zirkonu a aktivních prvků typu hafnia, uranu a thoria byla podrobena gradientové magnetické separaci v selektivním magnetickém poli a po odstranění magnetické části G1+G2 při indukci 0 až 0,25 Tesla byl po uplatnění gradientu 0,25 až 0,50 Tesla získán koncentrát niobo-tantalátu columbitu s obsahem 17,5 % hmotn. Ta_2O_3 a téměř 40 % hmotn. Nb_2O_3 (pozice G3+G4). V nemagnetickém podílu byl získán koncentrát zirkonu, vzácných zemin REE a aktivních minerálů obsahujících U , Th , Hf apod. v pozici G5. Uplatněním vyššího gradientu magnetického pole 0,50 až 0,75 Tesla se tento nemagnetický podíl rozdělil na část magnetickou s koncentrátem REE+Y a nemagnetickou s koncentrátem zirkonu a radioaktivních prvků.

Působením vyššího gradientu magnetického pole o síle 0,75 až 1,0 Tesla na vzniklý nemagnetický podíl došlo k selektivní separaci a vzniku téměř koncentráty zirkonu s obsahem asi 68,5 % hmotn. ZrO_2 ve směsi s aktivními minerály (např. obsah radioaktivního ThO_2 až 3,6 % hmotn., 2,3 % hmotn. HfO_2) v nemagnetickém podílu a koncentráty vzácných zemin a yttria REE+Y v magnetickém podílu G3 s vysokým obsahem sloučenin céru (8,55 % hmotn. CeO_2) a neodymu (2,65 % hmotn. Nd_2O_3). Aktivní minerály z inkluzí v zirkonu v nemagnetické části byly po provedené úpravě drcením, mletím a tříděním odděleny od zirkonu v suspenzi po aplikaci ještě vyššího magnetického gradientu o síle 1,0 až 1,2 Tesla. V nemagnetické části je koncentrát zirkonu a v magnetické části je koncentrát radioaktivních prvků.

V tabulce V je vidět jaké složení měl téměř neaktivní koncentrát zirkonu v nemagnetickém podílu (až 68,5 % hmotn. ZrO_2) a koncentrát aktivních minerálů s vysokým obsahem minerálů thoria, hafnia a uranu.

Tabulka V – Chemická analýza nemagnetického podílu (nad 3,3 g/cm³) IB2 (Sierra Leone) po gradientové SMS a získání neaktivní části (zirkon) a aktivní části (Hf , Th , U)

Gradient mag. pole (Tesla)	nemagnetický podíl							
	ZrO_2 %	Ta_2O_3 %	Nb_2O_3 %	ThO_2 %	HfO_2 %	U %	CeO_2 %	Nd_2O_3 %
IB2 původní	11,40	8,49	18,89	0,69		0,049		0,71
0 až 0,25 G1+G2	0,92	5,15	10,65	0,85		0,049		0,93
0,25 až 0,50 G3+G4	1,76	17,47	39,48	1,13		0,112	1,29	0,35
0,50 až 0,75 G5 REE+zirkon+aktivní	47,98	0,28	0,36	1,68	1,32	0,100	5,03	1,44
0,75 až 1,0 G3 REE+Y	0,52	0,05	0,20	0,21		0,33	8,55	2,65
0,75 až 1,0 G5 zirkon+aktivní min.	68,52	0,02	0,08	3,55	2,34	0,25	0,32	0,12

Kombinací gradientové magnetické separace v proměnlivém magnetickém poli za sucha ve frakci 0,1 až 0,5 mm a po rozbití inkluzí zirkonu za mokra v suspenzi bylo dosaženo rozdělení jednotlivých koncentrátů ilmenitu $FeTiO_3$, REE+Y, zirkonu a aktivních minerálů. Metoda jejich získávání je elegantní a ekologicky nezávadná.

Příklad 6 – Columbit v jihočeském granitu ložiska Nakolice

Získávání niobo-tantalátů (columbitu) z jihočeských ložisek granitů (např. Nakolice, Homolka) bylo provedeno z podrceného a hrubě namletého vzorku sodného živce Nakolice TBN 085 po získání těžkého podílu o hustotě minerálů nad 2,96 g/cm³ v zrnitostní frakci 0 až 1 mm. Těžký podíl v množství asi 0,17 % hmotn. (viz vlastnosti tabulka VI) byl podroben gradientové magnetické

separaci v proměnlivém, selektivním magnetickém poli 0 až 0,80 Tesla. V poli s nejnižším magnetickým gradientem 0 až 0,25 T (slabý magnet) byl zachycen silně magnetický podíl G1 a G2 s vysokým obsahem minerálů Fe a Mn. Koncentrát niobo-tantalátu columbitu byl získán ve slabě magnetickém podílu G3 s gradientem 0,25 až 0,50 T (silnější magnet) a v nemagnetickém podílu byl získán koncentrát apatitu doprovázený minerály REE+Y.

Tabulka VI – Chemická a mineralogická analýza těžkého podílu (nad 2,96 g/cm³) před a po gradientové SMS

Gradient mag. pole (Tesla)	Těžký podíl								Poznámka
	Výnos %	Nb %	Ta %	Columbit %	Apatit %	CH %	Fe %	Mn %	
0 TP	0,17	0,27	0,22	0,5	79	6,5	35,6	4,88	
Gradientová magnetická separace									
		Nb %	Ta %	Columbit %	Apatit %	CH %			
0 až 0,25 T	G1	0,016				53	66,5	8,62	Magnetický podíl
0,25 až 0,5	G3	4,12	3,10	4,5					Magnetický podíl
0,25 až 0,5	G5	0,043			90,5				Nemagnetický p.

Pozn: CH-childrenit

Příklad 7 – Zirkon a REE+Y v rozpadavých sedimentech (pisky, jíly)

V jihočeském Chlumu nad Malší, v lokalitě Ločenice byly vzácné zeminy a ilmenit zjištěny v jemných, rozpadavých křemenných a jílových podílech odpadajících při výrobě šterkopísků a písků. Po získání propadové frakce z hydrocyklónu pod obchodní značkou písek 0/1 mm byla přepadová frakce v zrnitosti asi 0 až 0,50 mm podrobena nejprve odstranění jíloviny ve frakci pod 0,063 mm. Jemný písčitý podíl 0,063 až 0,50 mm byl potom separován v těžké kapalině o hustotě 2,96 g/cm³ s výnosem asi 5,6 % hmotn. Poté byla na těžkém podílu s hustotou minerálů větší než 2,96 g/cm³ provedena gradientová magnetické separace v proměnlivém magnetickém poli. V tabulce VII jsou uvedeny dosažené výsledky. Nejprve byl z těžkého podílu v magnetickém podílu při gradientu magnetického pole 0 až 0,25 Tesla získán v podílu G1 koncentrát ilmenitu FeTiO₃. Při gradientu 0,25 až 0,50 Tesla byl získán v nemagnetickém podílu získán koncentrát vzácných zemin REE a yttria Y pod označením G5 s obsahem asi 0,58 % hmotn. Ce, 0,29 % hmotn. La, 0,28 % hmotn. Nd, 0,41 % hmotn. Y apod. Po opakované gradientové magnetické separaci nemagnetického podílu při stejném gradientu magnetického pole 0,25 až 0,50 Tesla byl získán koncentrát vzácných zemin a yttria G5* s navýšeným obsahem Ce, La, Nd a Pr s celkovém množství REE+Y až 6,2 % hmotn.

Tabulka VII – Chemická analýza těžkého podílu s hustotou minerálů nad 2,96 g/cm³ (Chlum nad Malší, lokalita Ločenice) a po gradientové magnetické separaci v suspenzi ve frakci 0,063 až 0,50 mm

Gradient mag. pole (Tesla)	nemagnetický těžký podíl								
	Ce %	La %	Nd %	Y %	V %	Sc %	Zr %	Fe %	Ti %
0 těžký podíl	0,243	0,123	0,146	0,172	0,085	0,034	0,077	23,52	40,96
0 lehký podíl	0,006			0,002	0,002		0,002	0,480	
0 až 0,25 G1	0,051	0,025		0,034	0,091	0,043	0,051	25,67	40,10
0,25 až 0,5 G5	0,583	0,287	0,280	0,405	0,119	0,041	0,172		
0,25 až 0,5 G1*	0,046	0,018		0,176	0,089	0,039	0,042	24,21	43,51
0,25 až 0,50 G5*	2,121	1,131	0,935	1,728	0,447	0,066	0,922		

* opakovaná magnetické separace při stejném gradientu magnetického pole

G5* obsah Pr je 0,294 % hmotn.

Příklad 8 – REE+Y v jílových sedimentech Čavyně, mokrá úprava v suspenzi

- 5 V jihočeských šterkopískových sedimentech se nacházejí v jemných píscích a jílech prvky vzácných zemin REE a yttrium Y, ale také zirkon Zr. Vzorek z Čavyně u řeky Blanice byl nejprve chemicky analyzován podle zrnitostních frakcí a následně zbaven jíloviny pod 0,063 mm. Zbytek nad 0,063 mm tvořený jemným, prachovitým až písčitým křemenem a živcem byl v těžké kapalině o hustotě 2,96 g/cm³ zbaven lehkého podílu. Na těžkém podílu o hustotě nad 2,96 g/cm³ byla provedena postupná gradientová magnetické separace v suspenzi v zrnitostní frakci 0,063 až 2,0 mm. Při indukci magnetického pole 0 až 0,25 Tesla byly odstraněny v magnetickém podílu nejvíce zmagnetizovatelné částice s vysokým obsahem Fe.

- 15 Tabulka VIII – Chemická analýza původních frakcí šterkopískového jílu Čavyně a těžkých minerálů o hustotě nad 2,96 g/cm³ po gradientové magnetické separaci.

Vzorek	Al	Fe	Ca	Zr	Y	La	Ce	Pr	Nd	REE+Y
	%	%	%	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
původní vzorek	11,73	1,69		505	25					
frakce 0,25 až 2,0 mm	4,09	0,75		44						
0,10 až 0,25	6,86	0,60		111	8					
0,063 až 0,1	7,84	0,81		332	19		62			81
0,045 až 0,063	7,54	0,92		1139	60	83	138			281
Frakce pod 0,045	13,10	2,80	0,09	677	34	53	136			223
0 až 0,25 T Podíl G1	5,19	23,03	0,57	273	259					259
0,25 až 0,5T Mag.p.G3	7,50	26,24	5,35	476	3910	957	1800		749	7416
0,25 až 0,5T Nemag.p. G5	12,00	3,5	0,88	61 235	96	1437	2595		556	5584
0,25 až 0,5T Mag. podíl G3	nest.	nest.	10,2	22	5698	2566	4588	455	1277	14 584
0,25 až 0,5T Nemag. podíl G5**	nest.	nest.	nest	122 344	66	45	122		32	265
0,25 až 0,5T Magnet. podíl G3**	nest.	nest.	nest		322	2557	4277	344	1155	8656

* z magnetického podílu G3

** z nemagnetického podílu G5 nest.-nestanoveno

Získaný nemagnetický podíl byl podroben vyššímu gradientu magnetického pole 0,25 až 0,50 Tesla se získáním prvního koncentráту vzácných zemin a yttria REE+Y G3 s celkovým množstvím REE+Y asi 0,74 % hmotn. (z toho až 0,39 % hmotn. Y) a nemagnetický koncentrát G5 s vysokým obsahem zirkonu (až 6,1 % hmotn.) se zbytky neoddělených částic REE (celkově ještě asi 0,56 % hmotn.). K tomu, aby se získalo i toto množství vzácných zemin byl nemagnetický podíl opakovaně podroben působení gradientové magnetické separace při stejné indukci 0,25 až 0,50 Tesla. Tím byl získán v magnetickém podílu G3** druhý koncentrát REE+Y s obsahem až 0,87 % hmotn. vzácných zemin a v nemagnetickém podílu G5** koncentrát zirkonu s obsahem až 12,2 % hmotn. Zr. Gradientovou magnetickou separací prvního magnetického podílu jako koncentrátu vzácných zemin a yttria (viz 0,74 % hmotn.) v proměnlivém magnetickém poli při stejné indukci 0,25 až 0,50 Tesla byl získán nejvyšší koncentrát REE+Y G3* s obsahem až 1,46 % hmotn. REE+Y. Sloučením koncentrátu G3*a G3** byl získán celkový koncentrát vzácných zemin a yttria s obsahem až (0,87 + 1,46 % hmotn.) 2,33 % hmotn. REE+Y. Úpravou šterkopískového jílu Čavyně byly tak získány kromě hlavního produktu praného šterkopísku a písku 0/4 a 0/1 mm a odpadního, dále využitelného keramického jílu ve frakci pod 0,063 mm dva vzácné koncentráty: první koncentrát vzácných zemin REE (např. 0,88 % hmotn. céru Ce, přes 0,5 % hmotn. lathanu La, okolo 0,24 % hmotn. neodymu Nd apod.) a yttria (např. až 0,57 % hmotn. Y) a koncentrát zirkonu (12,2 % hmotn. Zr).

20

Příklad 9 – Kombinovaná, suchá a mokrá úprava horniny s REE+Y

Různý zdroj vzácných zemin v albitické hornině Hůrky (fluorokarbonáty typu bastnaesitu, monazit, zirkon, apatit, xenotim apod.) umožňuje jejich získávání a zkoncentrování kombinací suché a mokré magnetické separace v proměnlivém magnetickém poli selektivní, gradientovou metodou. Dobře uvolnitelné minerály nesoucí REE+Y se po nadrcení a vytrídění zrnitostní frakce 0,1 až 0,5 mm získávají po separaci těžkého, ale i lehkého podílu gradientovou magnetickou separací za sucha, kdy se nejprve v magnetickém podílu těžkých minerálů odstraní v nejslabším magnetickém poli s gradientem 0 až 0,25 Tesla balastní minerály s vysokým obsahem Fe, Mn, Co, Ni, W apod. Nemagnetický těžký podíl se potom podrobí gradientové magnetické separaci při vyšší hodnotě magnetické indukce (0,25 až 0,50 T). Tím se získá v magnetické části koncentrát REE+Y a ve vzniklé nemagnetické části se koncentrují např. minerály diamagnetické jako zirkon (pokud neobsahuje inkluze), kasiterit apod. Jemný podíl REE+Y nebo jemně namletý či jinak delaminovaný podíl (působením tepla, ultrazvuku atd.) vzniklý po úpravě zrnitostní frakce 0,1 až 0,5 mm v zrnitostní frakci 0 až 0,1 mm (0 až 100 μ m) podrobí mokré gradientové magnetické separaci v suspenzi. Vzniklá jemná frakce pod 0,1 mm již neobsahuje srostlice REE+Y s zmagnetizovatelnými i s nemagnetickými minerály v těžkém i lehkém podílu a v tekutém stavu ji lze magneticky rozdělit ve vhodně zvoleném gradientu magnetického pole. Ve slabém poli (0 až 0,25 T) se odstraní ze směsi například ilmenit, magnetit, childrenit a další kovové minerály. Dalším zvyšováním gradientu magnetického pole mezi 0,25 až 0,50 T, resp. i 0,5 až 0,75 T a dokonce 0,75 až 1,0 T anebo až 1 až 1,25 Tesla po působení na vždy vznikající nemagnetický podíl dochází k hromadění REE+Y v magnetickém podílu anebo při uplatnění stejné indukce magnetického pole ke koncentraci RE+Y v nemagnetickém podílu.

45 *Příklad 10 – Sekundární odpadní materiál – popel a popílek po spálení nebo zplynění uhlí obsahující REE+Y*

Vzduchovým tříděním popela nebo popílku vzniklého po zplynění uhlí na teplotu 700 °C, obsahujícího vzácné zeminy a yttrium byl získán vzduchovým tříděním koncentrát REE+Y v zrnitostní frakci 40 až 100 μ m, který se dále podrobil gradientové magnetické separaci v proměnlivém magnetickém poli s gradientem 0,25 Tesla. Při indukci 0 až 0,25 Tesla byl získán v magnetickém podílu G1 koncentrát REE+Y s obsahem 567 ppm (350 ppm Ce, 137 ppm La a 80 ppm Y) a v nemagnetickém podílu silikátový zbytek. Po spálení hnědého uhlí na teplotu až 1350 °C až 1400 °C byl ze vzniklého popílku získán v suspenzi koncentrát REE+Y v magnetickém podílu G1 po provedení magnetické separace při gradientu 0,25 Tesla a v nemagnetickém podílu

55

byl získán koncentrát žáruvzdorného sillimanitu Al_2SiO_5 . Po opakované gradientové magnetické separaci nemagnetického podílu při indukci 0,25 až 0,5 Tesla byl získán koncentrát s obsahem až 50 % hmotn. sillimanitu v nemagnetické části vzorku a sekundární koncentrát REE+Y v magnetické části vzorku.

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Způsob získávání neaktivních koncentrátů minerálů, oxidů a prvků vzácných zemin (REE) a yttria, niobo-tantalátů, zirkonu a aktivních koncentrátů postupnou gradientovou magnetickou separací v proměnlivém magnetickém poli, kdy se nejprve zpracováváný přírodní nebo sekundární odpadní materiál po nadrcení a vytřídění na vhodnou zrnitost nejprve zbaví lehkých minerálů a těžký podíl s částicemi o hustotě nad 2,96 g/cm³ se pak podrobí slabému účinku magnetického pole, např. při indukci 0 až 0,25 Tesla za sucha anebo v suspenzi a vzniklý nemagnetický podíl postupně magnetické separaci v gradientem 0,25 Tesla při indukci 0 až 0,25 T, 0,25 až 0,5 T, 0,5 až 0,75 T, 0,75 až 1,0 T za sucha a/nebo za mokra v suspenzi při stejné a/nebo zvyšující se indukci magnetického pole o velikosti až 1 T, **vyznačující se tím**, že po vzniku magnetického a nemagnetického podílu se takto získaný nemagnetický anebo i magnetický podíl opětovně selektivně rozdělí působením silnějšího nebo stejného gradientu magnetického pole na dvě části, kde v první části jsou více zmagnetizovatelné látky a ve zbývající části zpravidla hůře zmagnetizovatelné látky.