



(51) МПК
C01F 17/00 (2006.01)
C22B 59/00 (2006.01)
C22B 3/08 (2006.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
 ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2013109270/05, 01.03.2013

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
 01.03.2013

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 01.03.2013

(45) Опубликовано: 20.07.2014 Бюл. № 20

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: RU 2429199 C1, 20.09.2011. RU 2416654 C1, 20.04.2011. RU 2337879 C1, 10.11.2008. FR 2160544 A1, 29.06.1973

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.
 Ковалевскому

(72) Автор(ы):

Локшин Эфроим Пинхусович (RU),
 Тареева Ольга Альбертовна (RU),
 Калининков Владимир Трофимович (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 ОЧИСТКИ ФОСФАТНО-ФТОРИДНОГО КОНЦЕНТРАТА РЗЭ

(57) Реферат:

Изобретение относится к очистке фосфатно-фторидного концентрата редкоземельных элементов (РЗЭ), получаемого при комплексной переработке апатита. Способ очистки фосфатно-фторидного концентрата РЗЭ, содержащего примеси кальция и тория, включает обработку концентрата раствором серной кислоты концентрацией 4-6 мас.% в присутствии сульфоксидного катионита, при этом РЗЭ, примеси тория и кальция сорбируются сульфоксидным катионитом, перевод фтора наряду с фосфором в сернокислый раствор, отделение сернокислотного раствора от сульфоксидного катионита, десорбцию из катионита РЗЭ и примеси тория и кальция

раствором соли аммония с получением десорбата и его нейтрализацию аммонийным соединением в три стадии, при этом на первой стадии нейтрализацию ведут до обеспечения pH 4,2-5,0 с образованием и отделением торийсодержащего осадка, на второй стадии - до обеспечения pH 7,0-7,5 с образованием и отделением концентрата РЗЭ, а на третьей стадии - до pH не менее 8,5 с образованием и отделением кальцийсодержащего осадка. Изобретение обеспечивает высокую степень очистки концентрата РЗЭ от фосфора, тория и фтора и увеличение содержания РЗЭ в очищенном концентрате, а также снижение энергоемкости. 6 з.п. ф-лы, 4 пр.

RU 2 523 319 C 1

RU 2 523 319 C 1



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

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

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**(21)(22) Application: **2013109270/05, 01.03.2013**(24) Effective date for property rights:
01.03.2013

Priority:

(22) Date of filing: **01.03.2013**(45) Date of publication: **20.07.2014** Bull. № 20

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. Kovalevskomu

(72) Inventor(s):

**Lokshin Ehfroim Pinkhusovich (RU),
Tareeva Ol'ga Al'bertovna (RU),
Kalinnikov Vladimir Trofimovich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Federal'noe gosudarstvennoe bjudzhetnoe
uchrezhdenie nauki Institut khimii i tekhnologii
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 PURIFYING PHOSPHATE-FLUORIDE CONCENTRATE OF REE**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to purification of a phosphate-fluoride concentrate of rare earth elements (REE), obtained in the complex apatite processing. A method of purification of the phosphate-fluoride concentrate of REE, which contains admixtures of calcium and thorium, includes processing of the concentrate with a solution of sulphuric acid with a concentration of 4-6 wt % in the presence of sulphoxide cationite. REE, admixtures of thorium and calcium are absorbed by sulphoxide cationite, transfer of fluorine together with phosphorus into the sulphuric acid solution, separation of the sulphuric acid solution from sulphoxide cationite, desorption from cationite of REE and admixtures of thorium and calcium with an ammonium salt

solution with obtaining desorbate and its neutralisation with an ammonium compound in three stages. At the first stage neutralisation is carried out until pH 4.2-5.0 is achieved with formation and separation of a thorium-containing residue, at the second stage - until pH 7.0-7.5 is achieved with formation and separation of a concentrate of REE, and at the third stage - until pH not less than 8.5 is achieved with formation and separation of a calcium-containing residue.

EFFECT: invention ensures a high degree of purification of REE concentrate from phosphorus, thorium and fluorine and increase of REE content in the purified concentrate, as well as reduction of energy consumption.

7 cl, 4 ex

Изобретение относится к очистке фосфатно-фторидного концентрата редкоземельных элементов (РЗЭ), получаемого при комплексной переработке апатита, и может быть использовано в химической промышленности для получения нерадиоактивного карбонатного или гидроксидного концентрата РЗЭ.

5 При переработке апатитового концентрата, содержащего около 1 мас.% оксидов РЗЭ и 0,002-0,003 мас.% тория, на экстракционную фосфорную кислоту (ЭФК) широко используется серноокислотный дигидратный процесс. В дигидратном процессе до 25-30% РЗЭ, присутствующих в апатитовом концентрате, и практически весь торий переходят в экстракционную фосфорную кислоту. Содержание РЗЭ в экстракционной

10 фосфорной кислоте дигидратного процесса составляет до 1,45 г/л. Ценность ЭФК, как источника РЗЭ, возрастает вследствие того, что она обогащена РЗЭ средней и иттриевой групп. РЗЭ из ЭФК дигидратного процесса могут быть осаждены в виде фосфатно-фторидного концентрата, при этом обеспечивается высокая степень извлечения всех РЗЭ. Получаемые концентраты содержат до 9 мас.% суммы оксидов РЗЭ ($\Sigma\text{Tr}_2\text{O}_3$).

15 Основными примесями при этом являются катионы натрия, магния, кальция, алюминия, железа, титана и анионы F^- , SiF_6^{2-} , PO_4^{3-} . Из ЭФК в фосфатно-фторидный концентрат практически полностью переходит торий, содержание которого относительно $\Sigma\text{Tr}_2\text{O}_3$ может составлять более 1 мас.%. Основной трудностью при переработке такого

20 концентрата является его очистка от примесей фтора, фосфора, тория и кальция, присутствующих в концентрате в виде различных нерастворимых в воде и труднорастворимых в минеральных кислотах соединений.

Известен способ очистки фосфатно-фторидного концентрата РЗЭ (см. пат. 2160544 Франция, МПК C01F 17/00, C01C 1/00, 1973), согласно которому редкоземельный

25 концентрат обрабатывают в две стадии предварительно нагретой концентрированной серной кислотой с получением сульфатно-фосфатного редкоземельного концентрата и фторсодержащей газовой фазы. На первой стадии кислотную обработку ведут при температуре 80-140°C и массовом отношении редкоземельного концентрата и кислоты 1:1,2-2,5, а на второй стадии - при температуре 110-200°C и массовом отношении

30 концентрата и кислоты 1:1,5-5,0. На первой стадии в газовую фазу переводят фтор в виде тетрафторида кремния SiF_4 , а на второй - в виде фтористого водорода HF. Полученный сульфатно-фосфатный редкоземельный концентрат подвергают

35 выщелачиванию водным раствором аммиака для нейтрализации непрореагировавшей серной кислоты с последующей переработкой очищенного от фтора редкоземельного концентрата известными методами. Способ обеспечивает отделение 96% фтора, имевшегося в концентрате. Содержание редкоземельных элементов в очищенном от фтора редкоземельном концентрате понижается с 4,3 до 3,75 мас.% $\Sigma\text{Tr}_2\text{O}_3$.

Данный способ характеризуется недостаточно высокой степенью очистки от фтора, при этом практически весь фосфор остается в редкоземельном концентрате. Содержание

40 РЗЭ в очищенном концентрате снижается. Кроме того, очистка концентрата от фтора проводится не менее чем в 2 стадии с получением двух различных фторсодержащих продуктов SiF_4 и HF, что усложняет способ. Еще одним недостатком данного способа является высокая температура серноокислотной обработки на обеих стадиях.

Наиболее близким к предлагаемому является способ очистки фосфатно-фторидного

45 концентрата РЗЭ, полученного при переработке апатита (см. пат. 2429199 РФ, МПК C01F 17/00, C22 B 59/00 (2006.01), 2011), включающий обработку концентрата, содержащего, мас.%: 3,94 $\Sigma\text{Tr}_2\text{O}_3$, 3,41 CaO, 14,82 Na₂O, 13,62 SiO₂, 25,9 F, 8,3 P₂O₅, 7,86

SO₄²⁻, концентрированной серной кислотой в присутствии гидратированного кремнезема при температуре 95-130°C с переводом фтора в газовую фазу и получением сульфатно-фосфатного редкоземельного концентрата. Расход серной кислоты в пересчете на 100% H₂SO₄ составляет не менее 1,7 кг на 1 кг фтора в редкоземельном концентрате, а расход гидратированного кремнезема в пересчете на SiO₂ составляет 0,27-0,30 кг на 1 кг фтора в редкоземельном концентрате. Полученный сульфатно-фосфатный редкоземельный концентрат выщелачивают водой при Т:Ж=1:3-5 с получением очищенного сульфатного редкоземельного концентрата и сульфатно-фосфатного раствора. Степень очистки от фтора составляет 98,7-100%, от фосфора 97,43-98,15%. Содержание РЗЭ в очищенном концентрате повышается в 3,4-3,7 раза по отношению к их содержанию в исходном концентрате.

Известный способ характеризуется относительно низким содержанием РЗЭ в получаемом сульфатном концентрате, недостаточно высокой степенью его очистки от фосфора и повышенной энергоемкостью, обусловленной проведением кислотной обработки концентрата при нагревании. Способ не может обеспечить очистку фосфатно-фторидного концентрата РЗЭ от тория. Кроме того, известный способ невозможно использовать для очистки концентрата, содержащего фтор и фосфор в виде фосфатно-фторидных комплексов сложного состава, включающих РЗЭ, алюминий, кальций, магний и ряд других катионных примесей.

Настоящее изобретение направлено на достижение технического результата, заключающегося в повышении степени очистки от фосфора при обеспечении высокой степени очистки от тория и фтора и увеличении содержания РЗЭ в очищенном концентрате. Кроме того, технический результат заключается в снижении энергоемкости способа.

Технический результат достигается тем, что в способе очистки фосфатно-фторидного концентрата РЗЭ, полученного при переработке апатита и содержащего примесь кальция, путем обработки концентрата раствором серной кислоты с отделением фтора, переводом фосфора в серноокислый раствор и получением очищенного концентрата РЗЭ, согласно изобретению, исходный концентрат дополнительно содержит примесь тория, обработку исходного концентрата осуществляют раствором серной кислоты концентрацией 4-6 мас.% в присутствии сульфоксидного катионита с растворением в общем и целом всего концентрата, при этом РЗЭ, примеси тория и кальция сорбируются сульфоксидным катионитом, а в серноокислый раствор наряду с фосфором переводят фтор, после растворения концентрата серноокислый раствор отделяют от сульфоксидного катионита, десорбируют из катионита РЗЭ и примеси тория и кальция раствором соли аммония с получением десорбата, который нейтрализуют аммонийным соединением в три стадии, при этом на первой стадии нейтрализацию ведут до обеспечения pH 4,2-5,0 с образованием и отделением торийсодержащего осадка, на второй стадии - до обеспечения pH 7,0-7,5 с образованием и отделением концентрата РЗЭ, а на третьей стадии - до pH не менее 8,5 с образованием и отделением кальцийсодержащего осадка.

Технический результат достигается также тем, что серноокислый раствор и исходный концентрат берут в массовом соотношении не менее 8:1, а сульфоксидный катионит и исходный концентрат - в массовом соотношении не менее 10:1.

Технический результат достигается также и тем, что сульфоксидный катионит используют в водородной или аммонийной форме.

На достижение технического результата направлено то, что в качестве соли аммония используют сульфат или нитрат аммония при их концентрации в растворе 200-300 г/л

с получением сульфатного или нитратного десорбата.

На достижение технического результата направлено также то, что в качестве аммонийного соединения при нейтрализации десорбата используют газообразный аммиак или его смесь с углекислым газом в мольном отношении 2:1 с получением на

5 второй стадии нейтрализации гидроксидного или карбонатного концентрата РЗЭ.

На достижение технического результата направлено также и то, что нейтрализацию сульфатного десорбата на первой стадии ведут до обеспечения рН 4,7-5,0.

Достижению технического результата способствует и то, что нейтрализацию нитратного десорбата на первой стадии ведут до обеспечения рН 4,2-4,7.

10 Сущность изобретения заключается в следующем. Как показали исследования, осажденный из ЭФК фосфатно-фторидный концентрат РЗЭ, плохо растворим в серной кислоте, однако в присутствии сульфоксидного катионита из-за сорбции РЗЭ, кальция и тория, а также частично натрия, магния, алюминия, железа, титана равновесие смещается, и концентрат быстро растворяется в низкоконцентрированном серноокислом

15 растворе, при этом анионы, содержащие фтор и фосфор, полностью переходят в раствор. Из сорбента РЗЭ кальций, торий и перешедшие в него другие катионные примеси десорбируются концентрированным раствором соли аммония. При постепенной

нейтрализации десорбата аммонийным соединением последовательно образуются ториевый осадок, редкоземельный гидроксидный или карбонатный концентрат,

20 кальцийсодержащий осадок. Примеси железа и титана преимущественно переходят в торийсодержащий осадок, примесь алюминия распределяется между торийсодержащим осадком и редкоземельным концентратом, а примеси магния и кальция преимущественно переходят в кальцийсодержащий осадок. Достижимое эффективное отделение основных примесей обеспечивает высокое содержание РЗЭ в редкоземельном концентрате.

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

Обработка исходного фосфатно-фторидного концентрата РЗЭ, содержащего торий, раствором серной кислоты концентрацией 4-6 мас.% в присутствии сульфоксидного

30 катионита обеспечивает растворение в общем и целом всего концентрата, при этом РЗЭ, примеси тория и кальция сорбируются сульфоксидным катионитом, а в серноокислый раствор наряду с фосфором переходит примесь фтора. При понижении концентрации серной кислоты менее 4 мас.% замедляется растворение концентрата, а при повышении концентрации серной кислоты более 6 мас.% заметно снижается сорбционная емкость

35 сульфоксидного катионита.

Использование раствора соли аммония на операции десорбции обеспечивает высокую степень извлечения из насыщенного сульфоксидного катионита в десорбат суммы РЗЭ, примесей тория и кальция.

40 Нейтрализация десорбата аммонийным соединением в три стадии до обеспечения вначале величины рН 4,2-5,0 позволяет перевести в осадок торий. При повышении величины рН до 7,0-7,5 РЗЭ осаждаются в нерадиоактивный концентрат, в то время как кальций остается в растворе. При дальнейшем увеличении рН до величины 8,5 и более образуется кальцийсодержащий осадок. Полученные осадки последовательно отделяют фильтрацией.

45 Совокупность вышеуказанных признаков необходима и достаточна для повышения степени очистки от фосфора при обеспечении высокой степени очистки от тория и фтора, увеличения содержания РЗЭ в очищенном концентрате и снижения энергоемкости способа вследствие проведения кислотной обработки без дополнительного нагрева

реакционного раствора.

В частных случаях осуществления изобретения предпочтительны следующие конкретные операции и режимные параметры:

5 Массовое соотношение сернокислого раствора и исходного концентрата не менее 8:1 обеспечивает растворимость в сернокислом растворе фтор- и фосфорсодержащих анионов и несорбированной части примесных катионов. При отношении менее 8:1 не достигается полное растворение концентрата.

10 Массовое соотношение сульфоксидного катионита и исходного концентрата не менее 10:1 необходимо для обеспечения требуемой полноты сорбции РЗЭ, кальция и тория. При отношении менее 10:1 не обеспечивается необходимая полнота сорбции.

Использование сульфоксидного катионита как в водородной, так и в аммонийной форме обеспечивает практически полную сорбцию РЗЭ, примесей тория и кальция из сернокислого раствора.

15 Использование в качестве соли аммония сульфата или нитрата аммония при их концентрации в растворе 200-300 г/л обеспечивает эффективную десорбцию РЗЭ, тория и кальция и некоторых иных катионных примесей с получением сульфатного или нитратного десорбата. При снижении концентрации солей аммония менее 200 г/л и повышении их концентрации более 300 снижается эффективность десорбции РЗЭ.

20 При использовании для десорбции раствора сульфата аммония потери РЗЭ с торийсодержащим осадком составляют лишь около 0,1%, но при этом необходим повышенный расход раствора сульфата аммония по сравнению с раствором нитрата аммония.

25 При использовании для десорбции раствора нитрата аммония потери РЗЭ с торийсодержащим осадком составляют около 1,6% от исходного содержания РЗЭ в десорбате, но для десорбции необходим значительно меньший по сравнению с раствором сульфата аммония объем раствора.

30 Использование для нейтрализации десорбата аммонийного соединения в виде газообразного аммиака или его смеси с углекислым газом в мольном отношении 2:1 позволяет получать гидроксидный или карбонатный концентрат РЗЭ. Последующая переработка обоих видов концентрата на индивидуальные соединения РЗЭ может быть осуществлена известными методами. Мольное отношение аммиака и углекислого газа 2:1 является оптимальным, так как при большем отношении карбонатный концентрат РЗЭ будет содержать примесь гидроксида, а при меньшем отношении будет нерационально использоваться углекислый газ.

35 Нейтрализация на первой стадии сульфатного десорбата до обеспечения рН 4,7-5,0, а нитратного десорбата до рН 4,2-4,7 обусловлена разницей кислотно-основных свойств соединений, прежде всего тория и РЗЭ, в концентрированных растворах сульфата и нитрата аммония, начальная величина рН которых равна около 3 и 1, соответственно.

40 При величине рН на первой стадии нейтрализации менее 4,2 в случае нитратного десорбата и менее 4,7 в случае сульфатного десорбата не обеспечивается требуемая степень очистки от тория. При величинах рН на первой стадии нейтрализации более 4,7 для нитратного десорбата и более 5,0 для сульфатного десорбата возрастают потери РЗЭ вследствие возрастания их перехода в торийсодержащий осадок.

45 Вышеуказанные частные признаки изобретения позволяют осуществить способ в оптимальном режиме с точки зрения получения очищенного от примесей фосфора, фтора и тория карбонатного или гидроксидного концентрата с повышенным содержанием РЗЭ и снижения энергоемкости способа, что повышает его эффективность.

Указанные выше особенности и преимущества заявляемого изобретения могут быть

более наглядно пояснены нижеследующими примерами:

Пример 1. Берут 10 г фосфатно-фторидного концентрата РЗЭ, осажденного из экстракционной фосфорной кислоты дигидратного процесса, полученной при переработке апатита. Концентрат содержит, мас. %: 7,3 Σ Tr₂O₃, 8,3 CaO, 4,4 Na₂O, 8,1
 5 MgO, 17,6 Al₂O₃, 28,5 F, 9,8 P₂O₅, 0,10 TiO₂, 0,53 Fe₂O₃, 16,4 SiO₂, 0,1 ThO₂. Концентрат обрабатывают при комнатной температуре раствором серной кислоты концентрацией 4 мас. % в присутствии сульфоксидного катионита КУ-2-8 ЧС в водородной форме. Сернокислый раствор и исходный концентрат берут в массовом соотношении 8:1, а сульфоксидный катионит и исходный концентрат - в массовом соотношении 10:1 с
 10 растворением 96,2% концентрата. В процессе растворения концентрата сульфоксидный катионит сорбирует РЗЭ, примеси тория, кальция и частично другие катионные примеси, а фосфор, фтор и остаточная часть катионных примесей переходят в сернокислый раствор. Присутствующая в сернокислом растворе взвесь состоит из гипса и кремнезема. После растворения концентрата сернокислый раствор отделяют от сульфоксидного
 15 катионита. Из катионита РЗЭ и примеси тория и кальция десорбируют 0,5 л раствора сульфата аммония концентрацией 250 г/л. Получают сульфатный десорбат с рН 3, который нейтрализуют аммонийным соединением в виде газообразного аммиака. Нейтрализацию проводят в три стадии, при этом на первой стадии нейтрализацию сульфатного десорбата ведут до обеспечения рН 4,7, с образованием торийсодержащего
 20 осадка и его отделением фильтрацией. На второй стадии нейтрализацию проводят до обеспечения рН 7,3 с образованием и отделением фильтрацией очищенного гидроксидного концентрата РЗЭ. На третьей стадии нейтрализацию ведут до рН 8,5 с образованием и отделением фильтрацией кальцийсодержащего осадка. Очищенный гидроксидный концентрат в количестве 1,18 г содержит, мас. %: 59,68 Σ Tr₂O₃, 0,0028
 25 TiO₂, 0,15 CaO, 1,13 Al₂O₃. Примеси фтора и фосфора отсутствуют.

Степень очистки от фосфора и фтора составила 100%, от тория -99,66%, от кальция - 99,8%. Извлечение РЗЭ в гидроксидный концентрат РЗЭ составило 96,1%. Остаточное содержание тория относительно суммы РЗЭ в гидроксидном концентрате РЗЭ равно
 30 0,0047 мас. %, что соответствует удельной эффективной радиоактивности $A_{эфф}=91,5$ Бк/кг, то есть гидроксидный концентрат РЗЭ относится к 1 классу материалов ($A_{эфф} \leq 740$ Бк/кг), обращение с которыми в производственных условиях осуществляется без каких-либо ограничений. Гидроксидный концентрат РЗЭ прокаливают при температуре
 35 1000°С. Полученный оксидный концентрат содержит более 97,5% Σ Tr₂O₃ и его $A_{эфф}=150$ Бк/кг.

Пример 2. Берут 10 г фосфатно-фторидного концентрата РЗЭ, осажденного из экстракционной фосфорной кислоты дигидратного процесса, полученной при переработке апатита. Концентрат содержит, мас. %: 7,3 Σ Tr₂O₃, 8,3 CaO, 4,4 Na₂O, 8,1
 40 MgO, 17,6 Al₂O₃, 28,5 F, 9,8 P₂O₅, 0,10 TiO₂, 0,53 Fe₂O₃, 16,4 SiO₂, 0,1 ThO₂. Концентрат обрабатывают при комнатной температуре раствором серной кислоты концентрацией 5 мас. % в присутствии сульфоксидного катионита КУ-2-8 ЧС в аммонийной форме. Сернокислый раствор и исходный концентрат берут в массовом соотношении 9:1, а сульфоксидный катионит и исходный концентрат - в массовом соотношении 11:1 с
 45 растворением 96,4% концентрата. В процессе растворения концентрата сульфоксидный катионит сорбирует РЗЭ, примеси тория, кальция и частично другие катионные примеси, а фосфор, фтор и остаточная часть катионных примесей переходят в сернокислый раствор. Присутствующая в сернокислом растворе взвесь состоит из гипса и кремнезема.

После растворения концентрата сернокислый раствор отделяют от сульфоксидного катионита. Из катионита РЗЭ и примеси тория и кальция десорбируют 0,5 л раствора

5 сульфата аммония концентрацией 300 г/л. Получают сульфатный десорбат с рН 3, который нейтрализуют аммонийным соединением в виде газообразного аммиака. Нейтрализацию проводят в три стадии, при этом на первой стадии нейтрализацию сульфатного десорбата ведут до обеспечения рН 5,0, с образованием торийсодержащего осадка и его отделением фильтрацией. На второй стадии нейтрализацию проводят до обеспечения рН 7,0 с образованием и отделением фильтрацией очищенного гидроксидного концентрата РЗЭ. На третьей стадии нейтрализацию ведут до рН 8,6 с

10 образованием и отделением фильтрацией кальцийсодержащего осадка. Очищенный гидроксидный концентрат в количестве 1,182 г содержит, мас. %: 59,27 Σ Tr₂O₃, 0,0012 TiO₂, 0,72 CaO, 0,99 Al₂O₃. Примеси фтора и фосфора отсутствуют.

15 Степень очистки от фосфора и фтора составила 100%, от тория -99,98%, от кальция - 98,98%. Извлечение РЗЭ в гидроксидный концентрат РЗЭ составило 96,0%. Остаточное содержание тория относительно суммы РЗЭ в гидроксидном концентрате РЗЭ равно 0,002 мас.%, что соответствует удельной эффективной радиоактивности A_{эфф}=39 Бк/кг, то есть гидроксидный концентрат РЗЭ относится к 1 классу материалов (A_{эфф}≤740 Бк/кг), обращение с которыми в производственных условиях осуществляется без каких-

20 либо ограничений. Гидроксидный концентрат РЗЭ прокаливают при температуре 1000°С. Полученный оксидный концентрат содержит более 97,1% Σ Tr₂O₃ и его A_{эфф}=65 Бк/кг.

Пример 3. Берут 10 г фосфатно-фторидного концентрата РЗЭ, осажденного из экстракционной фосфорной кислоты дигидратного процесса, полученной при

25 переработке апатита. Концентрат содержит, мас. %: 7,3 Σ Tr₂O₃, 8,3 CaO, 4,4 Na₂O, 8,1 MgO, 17,6 Al₂O₃, 28,5 F, 9,8 P₂O₅, 0,10 TiO₂, 0,53 Fe₂O₃, 16,4 SiO₂, 0,1 ThO₂. Концентрат обрабатывают при комнатной температуре раствором серной кислоты концентрацией 5 мас. % в присутствии сульфоксидного катионита КУ-2-8 чС в аммонийной форме. Сернокислый раствор и исходный концентрат берут в массовом соотношении 8,5:1, а

30 сульфоксидный катионит и исходный концентрат - в массовом соотношении 10:1 с растворением 96,5% концентрата. В процессе растворения концентрата сульфоксидный катионит сорбирует РЗЭ, примеси тория, кальция и частично другие катионные примеси, а фосфор, фтор и остаточная часть катионных примесей переходят в сернокислый раствор. Присутствующая в сернокислом растворе взвесь состоит из гипса и кремнезема.

35 После растворения концентрата сернокислый раствор отделяют от сульфоксидного катионита. Из катионита РЗЭ и примеси тория и кальция десорбируют 0,3 л раствора нитрата аммония концентрацией 200 г/л. Получают нитратный десорбат с рН 1, который нейтрализуют аммонийным соединением в виде смеси газообразного аммиака с углекислым газом в мольном отношении 2:1. Нейтрализацию нитратного десорбата

40 проводят в три стадии, при этом на первой стадии нейтрализацию нитратного десорбата ведут до обеспечения рН 4,2 с образованием торийсодержащего осадка и его отделением фильтрацией. На второй стадии нейтрализацию проводят - до обеспечения рН 7,3 с образованием и отделением фильтрацией очищенного карбонатного концентрата РЗЭ. На третьей стадии нейтрализацию ведут до рН 8,7 с образованием и отделением

45 фильтрацией кальцийсодержащего осадка. Очищенный карбонатный концентрат в количестве 1,154 г содержит, мас. %: 60,50 Σ Tr₂O₃, 0,018 ThO₂, 0,04 CaO, 0,45 Al₂O₃. Примеси фосфора и фтора отсутствуют.

Степень очистки от фосфора и фтора составила 100%, от тория 97,9%, от кальция - 99,94%. Извлечение РЗЭ в карбонатный концентрат РЗЭ составило 95,7%. Остаточное содержание тория относительно суммы РЗЭ в гидроксидном концентрате РЗЭ равно 0,03 мас.%, что соответствует удельной эффективной радиоактивности $A_{эфф}=580$ Бк/кг, то есть гидроксидный концентрат РЗЭ относится к 1 классу материалов ($A_{эфф} \leq 740$ Бк/кг), обращение с которыми в производственных условиях осуществляется без каких-либо ограничений. Карбонатный концентрат РЗЭ прокаливают при температуре 1000°C. Полученный оксидный концентрат содержит более 99% ΣTr_2O_3 .

Пример 4. Берут 10 г фосфатно-фторидного концентрата РЗЭ, осажденного из экстракционной фосфорной кислоты дигидратного процесса, полученной при переработке апатита. Концентрат содержит, мас. %: 7,3 ΣTr_2O_3 , 8,3 CaO, 4,4 Na₂O, 8,1 MgO, 17,6 Al₂O₃, 28,5 F, 9,8 P₂O₅, 0,10 TiO₂, 0,53 Fe₂O₃, 16,4 SiO₂, 0,1 ThO₂. Концентрат обрабатывают при комнатной температуре раствором серной кислоты концентрацией 6 мас.% в присутствии сульфоксидного катионита КУ-2-8 чС в аммонийной форме. Сернокислый раствор и исходный концентрат берут в массовом соотношении 10:1, а сульфоксидный катионит и исходный концентрат - в массовом соотношении 12:1 с растворением 96,4% концентрата. В процессе растворения концентрата сульфоксидный катионит сорбирует РЗЭ, примеси тория, кальция и частично другие катионные примеси, а фосфор, фтор и остаточная часть катионных примесей переходят в сернокислый раствор. Присутствующая в сернокислом растворе взвесь состоит из гипса и кремнезема. После растворения концентрата сернокислый раствор отделяют от сульфоксидного катионита. Из катионита РЗЭ и примеси тория и кальция десорбируют 0,3 л раствора нитрата аммония концентрацией 250 г/л. Получают нитратный десорбат с рН 1, который нейтрализуют аммонийным соединением в виде смеси газообразного аммиака с углекислым газом в мольном отношении 2:1. Нейтрализацию проводят в три стадии, при этом на первой стадии нейтрализацию нитратного десорбата ведут до обеспечения рН 4,7 с образованием торийсодержащего осадка и его отделением фильтрацией. На второй стадии нейтрализацию проводят до обеспечения рН 7,5 с образованием и отделением фильтрацией очищенного карбонатного концентрата РЗЭ. На третьей стадии нейтрализацию ведут до рН 8,5 с образованием и отделением фильтрацией кальцийсодержащего осадка. Очищенный карбонатный концентрат в количестве 1,155 г содержит, мас. %: 59,72 ΣTr_2O_3 и 0,28 Al₂O₃. Примеси фосфора, фтора и тория отсутствуют.

Степень очистки от фосфора, фтора, тория и кальция составила 100%. Извлечение РЗЭ в не содержащий радионуклиды карбонатный концентрат РЗЭ составило 94,5%. Карбонатный концентрат РЗЭ прокаливают при температуре 1000°C. Полученный оксидный концентрат содержит более 99% ΣTr_2O_3 .

Из вышеприведенных Примеров 1-4 видно, что способ согласно изобретению обеспечивает очистку редкоземельного концентрата от фтора и фосфора на 100%, тория на 97,9-100%, от кальция на 99-100%. Содержание РЗЭ в очищенных гидроксидном и карбонатном концентратах повышается в 8,1-8,3 раза по отношению к их содержанию в исходном концентрате. Способ осуществляют без дополнительного нагрева, он относительно прост и может быть реализован с использованием стандартного оборудования.

Формула изобретения

1. Способ очистки фосфатно-фторидного концентрата РЗЭ, полученного при

переработке апатита и содержащего примесь кальция, путем обработки концентрата раствором серной кислоты с отделением фтора, переводом фосфора в сернокислый раствор и получением очищенного концентрата РЗЭ, отличающийся тем, что исходный концентрат дополнительно содержит примесь тория, обработку исходного концентрата осуществляют раствором серной кислоты концентрацией 4-6 мас.% в присутствии сульфоксидного катионита с растворением в общем и целом всего концентрата, при этом РЗЭ, примеси тория и кальция сорбируются сульфоксидным катионитом, а в сернокислый раствор наряду с фосфором переводят фтор, после растворения концентрата сернокислый раствор отделяют от сульфоксидного катионита, десорбируют из катионита РЗЭ и примеси тория и кальция раствором соли аммония с получением десорбата, который нейтрализуют аммонийным соединением в три стадии, при этом на первой стадии нейтрализацию ведут до обеспечения рН 4,2-5,0 с образованием и отделением торийсодержащего осадка, на второй стадии - до обеспечения рН 7,0-7,5 с образованием и отделением концентрата РЗЭ, а на третьей стадии - до рН не менее 8,5 с образованием и отделением кальцийсодержащего осадка.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что сернокислый раствор и исходный концентрат берут в массовом соотношении не менее 8:1, а сульфоксидный катионит и исходный концентрат - в массовом соотношении не менее 10:1.

3. Способ по п.1, отличающийся тем, что сульфоксидный катионит используют в водородной или аммонийной форме.

4. Способ по п.1, отличающийся тем, что в качестве соли аммония используют сульфат или нитрат аммония при их концентрации в растворе 200-300 г/л с получением сульфатного или нитратного десорбата.

5. Способ по п.1, отличающийся тем, что в качестве аммонийного соединения при нейтрализации десорбата используют газообразный аммиак или его смесь с углекислым газом в мольном отношении 2:1 с получением на второй стадии нейтрализации гидроксидного или карбонатного концентрата РЗЭ.

6. Способ по п.1 или 4, отличающийся тем, что нейтрализацию сульфатного десорбата на первой стадии ведут до обеспечения рН 4,7-5,0.

7. Способ по п.1 или 4, отличающийся тем, что нейтрализацию нитратного десорбата на первой стадии ведут до обеспечения рН 4,2-4,7.

35

40

45