



(51) МПК
C22B 59/00 (2006.01)
C22B 3/08 (2006.01)
C22B 3/24 (2006.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
 ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2012127470/02, 03.07.2012

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
 03.07.2012

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 03.07.2012

(45) Опубликовано: 27.08.2013 Бюл. № 24

(56) Список документов, цитированных в отчете о
 поиске: RU 2416654 C1, 20.04.2011. RU 2293781 C1,
 20.02.2007. RU 2225892 C1, 20.03.2004. PL
 272533 A, 20.02.1989. EP 0522234 A1,
 13.01.1993. EP 0265547 A1, 04.05.1988. US
 2783125 A, 26.02.1957.

Адрес для переписки:

109004, Москва, ул. Александра
 Солженицына, 5, стр. 2, ООО Минерал
 "Нано-Технология"

(72) Автор(ы):

Фокин Константин Сергеевич (RU),
 Нестерова Елизавета Олеговна (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Общество с ограниченной ответственностью
 Минерал "Нано-Технология" (RU)

(54) СПОСОБ ИЗВЛЕЧЕНИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ ФОСФОГИПСА

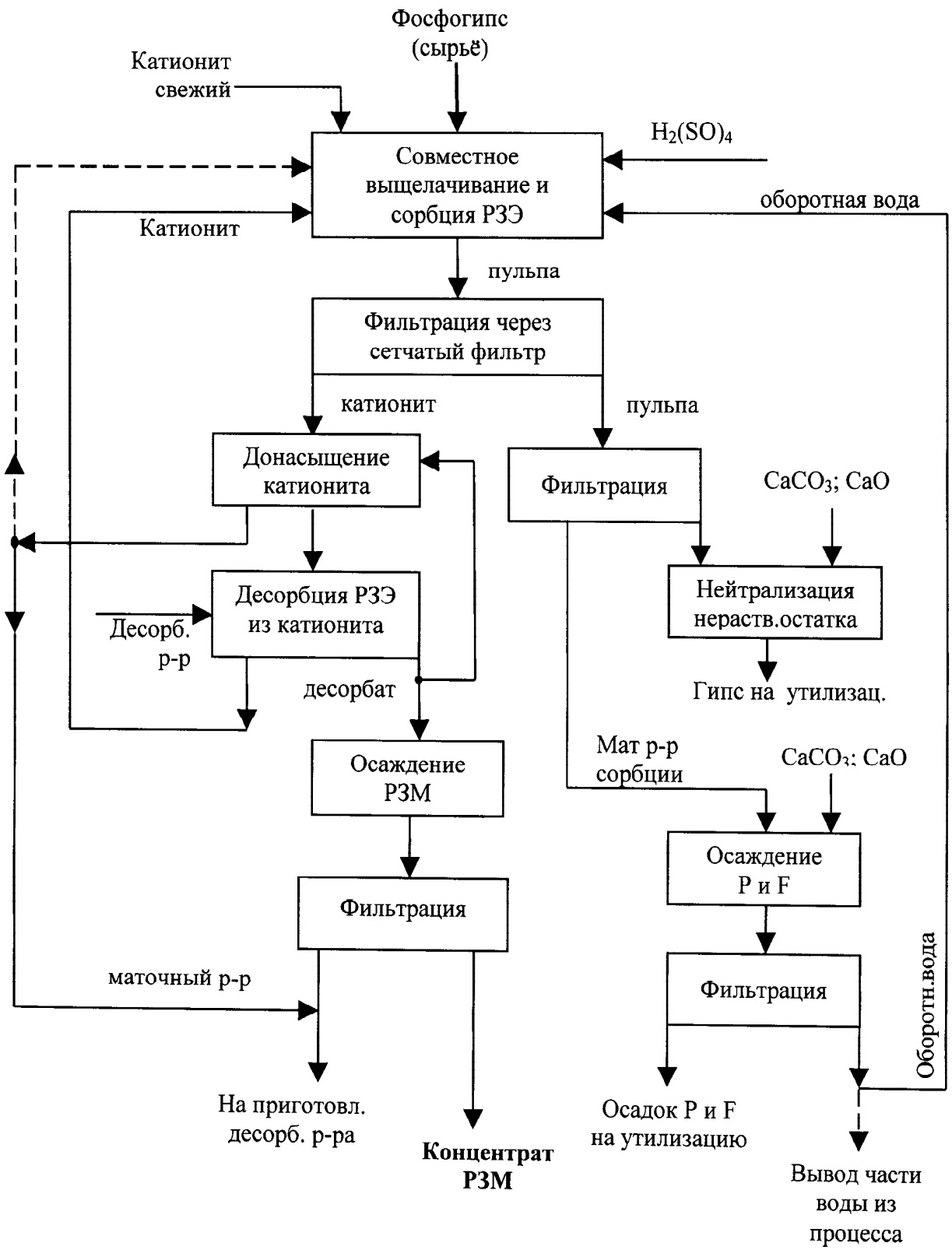
(57) Реферат:

Изобретение относится к способу переработки фосфогипса. Способ включает выщелачивание редкоземельных металлов (РЗМ) из фосфогипса 1-5%-ным раствором серной кислоты, сорбцию РЗМ из раствора выщелачивания катионитом, десорбцию РЗМ, осаждение из десорбата концентрата РЗМ, получение концентрата РЗМ и маточного раствора, который используют для десорбции РЗМ. Катионит после десорбции возвращают на стадию сорбции. Из маточного раствора сорбции осаждают фосфор и фтор, отфильтровывают фосфор- и фторсодержащий осадок и фильтрат используют в качестве

оборотной воды при выщелачивании. При этом выщелачивание РЗМ и сорбцию ведут совместно. Полученную пульпу фильтруют через сетчатый фильтр с отделением насыщенного РЗМ катионита. Затем фильтруют пульпу с получением нерастворимого остатка и маточного раствора сорбции. Перед десорбцией катионит обрабатывают частью десорбата. Техническим результатом является упрощение технологии, сокращение продолжительности выщелачивания и сорбции РЗМ, повышение эффективности сорбции и десорбции и качества концентрата. 11 з.п. ф-лы, 1 ил., 3 пр.

RU 2 491 362 C1

RU 2 491 362 C1



Фиг. 1

RU 2491362 C1

RU 2491362 C1



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.
C22B 59/00 (2006.01)
C22B 3/08 (2006.01)
C22B 3/24 (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21)(22) Application: 2012127470/02, 03.07.2012

(24) Effective date for property rights:
03.07.2012

Priority:

(22) Date of filing: 03.07.2012

(45) Date of publication: 27.08.2013 Bull. 24

Mail address:

109004, Moskva, ul. Aleksandra Solzhenitsyna, 5,
str. 2, OOO Mineral "Nano-Tekhnologija"

(72) Inventor(s):

**Fokin Konstantin Sergeevich (RU),
Nesterova Elizaveta Olegovna (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Obshchestvo s ogranichennoj otvetstvenost'ju
Mineral "Nano-Tekhnologija" (RU)**

(54) **METHOD OF EXTRACTING RARE-EARTH METALS FROM PHOSPHOGYPSUM**

(57) Abstract:

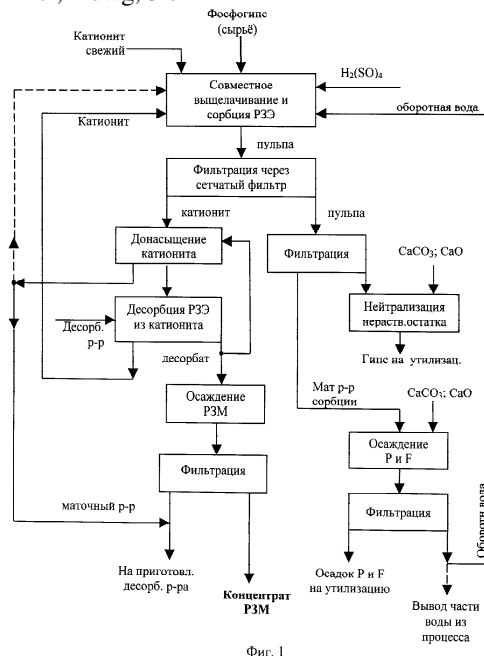
FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: method includes leaching of rare-earth metals (REM) from phosphogypsum with 1-5% solution of sulphuric acid, REM sorption from leaching solution with cationite, REM desorption, precipitation of REM concentrate from desorbate, obtaining REM concentrate and mother liquor, which is used for REM desorption. Cationite after desorption is returned at sorption stage. Phosphor and fluorine are precipitated from mother liquor, phosphor -and fluorine-containing sediment are filtered and filtrate is used as return water in leaching. REM leaching and sorption are carried out simultaneously. Obtained pulp is filtered through mesh filter with separation of saturated REM cationite. After that, pulp is filtered with obtaining non-dissoluble residue and mother liquor of sorption. Before desorption cationite is treated with part of desorbate.

EFFECT: simplification of technology, reduction of duration of REM leaching and sorption, increased

efficiency of sorption and desorption and concentrate quality.

12 cl, 1 dwg, 3 ex



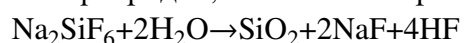
Фиг. 1

RU 2 4 9 1 3 6 2 C 1

RU 2 4 9 1 3 6 2 C 1

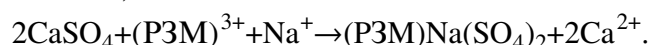
Изобретение относится к химической промышленности, а именно к технологии переработки фосфогипса.

Важным перспективным сырьевым источником редкоземельных металлов - лантаноидов и иттрия (далее РЗМ) является фосфогипс - отходы сернокислотной переработки на минеральные удобрения хибинского апатитового концентрата. Как известно из упомянутых ниже источников, фосфогипс представлен в виде фосфополугидрата (ФПГ) и фосфодигидрата (ФДГ). РЗМ в ФПГ находятся преимущественно в форме микрокристаллов гидратированных фосфатов $(\text{РЗМ})\text{PO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, ассоциированных с SrSO_4 (целестином), т.е. не сокристаллизованных изоморфно с бассанитом $2\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Сравнительно эффективное сернокислотное выщелачивание РЗМ из ФПГ возможно лишь после его не менее 1-2-месячного хранения (вылеживания). Это объясняется переходом значительной части низкогидратированных фосфатов РЗМ во фториды, характеризующиеся более высокой растворимостью в сернокислых растворах с образованием комплексов $(\text{РЗМ})\text{SO}_4\text{F}$, в результате реакций гидролиза содержащихся в фосфогипсе кремнефторидов, в частности кремнефториде натрия:



и взаимодействия получаемой плавиковой кислоты с фосфатами РЗМ $(\text{РЗМ})\text{PO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O} + 3\text{HF} = (\text{РЗМ})\text{F}_3 + \text{H}_3\text{PO}_4 + n\text{H}_2\text{O}$.

В отличие от ФПГ основная часть РЗМ ($\geq 70\%$) в ФДГ изоморфно сокристаллизована с гипсом $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, замещая в нем совместно с ионами $\text{Na}^+(\text{K}^+)$ ионы Ca^{2+} , в частности:



Некоторая часть РЗМ, особенно в ФДГ, находится, по-видимому, в форме гидратированных двойных сульфатов $\text{Na}(\text{РЗМ})(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. В фосфогипсе содержится как водорастворимый фосфор, в виде находящейся во влаге фосфорной кислоты, так и водонерастворимый фосфор в виде непрореагировавших с серной кислотой апатита и фосфатов, а также анионов HPO_4^{2-} , изоморфно заместивших в CaSO_4 сульфат-анионы.

Известен способ извлечения лантаноидов из фосфогипса путем их выщелачивания разбавленными 0,5-1,0%-ными растворами серной кислоты (см., Лебедев В.Н., и др., Извлечение РЗЭ из фосфогипса методами выщелачивания. // Физико-химические и технологические проблемы переработки сырья Кольского полуострова. - С.Петербург: Наука, 1993. - С.56-60).

Существенными недостатками этого способа являются высокое Ж:Т=(5-10):1 (соотношение жидкой и твердой фаз при выщелачивании) и соответственно низкое (0,25-0,37 г/л) содержание лантаноидов в продуктивном растворе при сравнительно невысоком ~32-43%-ном извлечении их из фосфогипса. Эти технологические показатели определяют технико-экономическую неэффективность способа для практического использования.

Известен способ извлечения РЗМ из фосфогипса (RU 2225892 C1, Локшин Э.П. и др., 20.03.2004), включающий последовательное выщелачивание РЗМ из нескольких порций фосфогипса обратным раствором 20-25%-ной серной кислоты при Ж:Т=2-3 в течение 60 мин., отделение нерастворимого остатка от продуктивного раствора, кристаллизацию концентрата РЗМ в виде сульфатов путем доведения продуктивного раствора до состояния пересыщенного по редкоземельным металлам повышением в нем концентрации серной кислоты до >30% при температуре 20-80°C. Кристаллизацию сульфатов РЗМ проводят предпочтительно в присутствии затравки из них при Ж: Т не

более 100 в течение 0,4-3 ч. Извлечение РЗМ в концентрат находится в пределах 50-60%. Концентрат РЗМ отделяют фильтрованием от маточного ~ 30%-ного раствора Нз804, одну часть которого используют для разложения апатитового концентрата, а другую - после водного разбавления до 20-25% H_2SO_4 - в обороте для выщелачивания РЗМ из фосфогипса.

Недостатки способа состоят в значительном количестве технологических операций выщелачивания РЗМ, их повышенной длительности. Известен способ извлечения РЗМ из фосфогипса (RU 2167105 C1, Локшин Э.П. и др., 20.05.2001), включающий их порционное сернокислотное выщелачивание, отделение маточного раствора от твердой фазы и его многократное использование для выщелачивания новых порций фосфогипса, водную промывку нерастворимого остатка с использованием промывного раствора при выщелачивании. При этом выщелачивание РЗМ из первой порции фосфогипса производят 2-6%-ным раствором серной кислоты при Ж:Т=2-3. При выщелачивании из каждой последующей порции фосфогипса концентрацию серной кислоты в выщелачивающем растворе увеличивают согласно приведенному соотношению. Раствор выщелачивания используют не менее трех раз, а предельная концентрация серной кислоты в выщелачивающем растворе составляет 24%. Перед выщелачиванием фосфогипс измельчают до крупности частиц 100 мкм. Этот способ позволяет достичь за 4-5 стадий порционного выщелачивания в среднем 32,65-38,68%-ного извлечения РЗМ из фосфогипса.

Недостатками способа являются многостадийность процесса выщелачивания РЗМ, необходимость достаточно четкого контроля и регулирования (поддержания) требуемого соотношения, а также сравнительно низкое извлечение РЗМ из фосфогипса в раствор.

Известен способ извлечения редкоземельных элементов из фосфогипса (RU 2293781 C1, Локшин Э.П. и др., 20.02.2007), согласно которому фосфогипс обрабатывают раствором серной кислоты с концентрацией 22-30 мас.% при Ж:Т=1,8-2,2 в течение 20-30 мин. с извлечением редкоземельных элементов и натрия в раствор, предотвращая при такой продолжительности процесса спонтанную кристаллизацию редкоземельных элементов из раствора выщелачивания до отделения его от нерастворимого остатка. После отделения нерастворимого остатка в растворе повышают степень пересыщения его по редкоземельным элементам путем обеспечения в нем концентрации натрия в пределах 0,4-1,2 г/л с помощью, преимущественно, сульфата или карбоната натрия.

Недостатками этого способа являются отсутствие рациональных технических решений по исключению значительной потери редкоземельных элементов, содержащихся во влажном нерастворимом остатке и по подготовке его к утилизации, а также накопление примесей в продуктах технологического процесса.

Известен способ переработки фосфогипса - частично промытого фосфополугидрата, состоящего в основном из бассанита $2CaSO_4 \cdot H_2O$ (см., Локшин Э.П., Калинин В.Т. Физико-химическое обоснование и разработка экологически целесообразной технологии извлечения лантаноидов из фосфополугидрата. // Формирование основ современной стратегии природопользования в Евро-Азиатском регионе. Апатиты: КНЦ РАН, 2005, С.250-269). Выщелачивание РЗМ проводят 26%-ным раствором серной кислоты при Ж:Т=1,8-2,2 в течение 20-25 мин. Полученную пульпу в течение не более 5 мин фильтруют на продуктивный раствор, содержащий сульфаты РЗМ и нерастворимый остаток.

Из продуктивного раствора кристаллизуют двойные сульфаты РЗМ и натрия в течение 2 ч при обеспечении концентрации натрия в пределах 0,4-1,2 г/л с помощью

Na₂SO₄ (или Na₂CO₃), или же лантаноидов, например, сульфата церия. Образовавшиеся кристаллы двойных сульфатов NaLn(SO₄)₂·H₂O, как концентрат Σ РЗМ, отделяют фильтрацией от сернокислого маточного раствора, ≥98,3% объема которого направляют в оборот на стадию сернокислотного выщелачивания РЗМ, а 1,7% объема - в производство экстракционной фосфорной кислоты (ЭФК).

Нерастворимый остаток промывают водой на фильтре и после нейтрализации известняком выводят в отвал, а промывной раствор, содержащий РЗМ, направляют в производство ЭФК. Дальнейшую переработку концентрата двойных сульфатов РЗМ и натрия осуществляют путем их конверсии в карбонаты РЗМ с помощью соды, которую регенерируют.

Недостатками этого способа являются вывод из процесса в производство ЭФК не менее 10% выщелоченных РЗМ с промывной водой нерастворимого остатка фосфогипса и с 1,7% продуктивного раствора, что приводит к уменьшению степени извлечения Σ РЗМ в концентрат, а также направление нерастворимого остатка не на утилизацию, а в отвал.

Известен способ переработки фосфогипса, содержащего соединения фосфора и лантаноиды (RU 2337879 C1, Локшин Э.П. и др., 10.11.2008). Способ включает выщелачивание фосфора и редкоземельных металлов сернокислым раствором (в частности, 22-30%-ным раствором H₂SO₄ в течение 20-25 мин.) с получением пересыщенного по лантаноидам продуктивного раствора выщелачивания и нерастворимого остатка. Выделение концентрата лантаноидов из раствора выщелачивания проводят путем кристаллизации двойных сульфатов лантаноидов и натрия при выдерживании сернокислого раствора в течение не менее 2 ч. Контроль полученного маточного раствора кристаллизации проводят при величине произведения содержания фосфора в растворе и влажности осадка гипса. Очистку маточного раствора от фосфора осуществляют путем введения в него соединения титана (моногидрат титанилсульфата TiOSO₄·H₂O в сухом виде или его 60%-ный раствор в 34%-ном растворе серной кислоты).

Недостатками этого способа являются существенные (не менее 10%) потери редкоземельных металлов с влажным (до 20%) осадком гипса (нерастворимого остатка), расширение номенклатуры используемых реагентов - соединений титана, причем их регенерация потребует соответствующих затрат на химические реагенты и дополнительное оборудование, усложнит технологический процесс. Кроме того, сравнительно высокое содержание титана в направляемом на стадию выщелачивания маточном растворе кристаллизации (0,67 г/л в пересчете на TiO₂) обуславливает непроизводительный расход титана.

Известен способ извлечения РЗМ из фосфогипса (RU 2416654 C1, Зоц Н.В. и др., 20.04.2011), включающий его отмывку от фосфора водой, осуществляемую по замкнутому циклу с последующей его утилизацией путем прохождения промывного раствора через слой карбонатного отхода (мела) и возвращения (оборот) обедненной фосфором воды в цикл отмывки фосфогипса. Из промытого фосфогипса ведут выщелачивание редкоземельных металлов растворами серной кислоты при ее концентрации от 3 до 250 г/л в режиме кучного выщелачивания. При этом из раствора выщелачивания сорбируют редкоземельные металлы катионитом, десорбируют их раствором аммиачной селитры с получением товарного регенерата (десорбата) и возвращают в оборотный цикл выщелачивания обедненный по РЗМ металлам сернокислый маточный раствор сорбции.

Недостатками данного способа являются весьма низкая скорость фильтрации воды

при отмывке фосфогипса от фосфора, а также выщелачивающих растворов через слой фосфогипса, равная 0,00036 см/с (~30 см в сутки). Это обуславливает большую (многосуточную) длительность указанных процессов, высокое (≥ 10) отношение Ж:Т, потери редкоземельных металлов с водами промывки фосфогипса от фосфора, составляющими около 3% (Зоц Н.В., и др.. Переработка твердых отходов фосфогипса. // Новые подходы в химической технологии и практика применения процессов сорбции и экстракции. Материалы конференции: Санкт-Петербург, 2011, С.80-83). Эти недостатки существенно снижают технико-экономические показатели.

Наиболее близким к патентуемому способу является способ переработки фосфогипса применительно к ФДГ и ФПГ (см. статью Локшин Э.П., Калинин В.Т., Тареева О.А. Извлечение редкоземельных элементов из промпродуктов и техногенных отходов переработки хибинского апатитового концентрата. // Цветные металлы. 2012. №3. С.75-80 - прототип). Способ предусматривает выщелачивание РЗМ путем фильтрации 1-5%-ных растворов серной кислоты через слой фосфогипса с получением раствора выщелачивания и нерастворимого остатка («очищенного фосфогипса»). Нерастворимый остаток нейтрализуют (в частности, с помощью CaCO_3) и в виде гипса направляют на утилизацию.

Из раствора выщелачивания, содержащего кроме РЗМ и ряд примесей (в том числе фосфор, фтор, натрий) извлекают РЗМ сорбцией на сульфоксидном катионите в H^+ - или NH_4^+ - формах.

С насыщенного катионита производят десорбцию РЗМ растворами сульфата аммония с получением десорбата с концентрацией РЗМ, достигающей 5 г/л в пересчете на $\sum (\text{РЗМ})_2\text{O}_3$. Из десорбатов осаждают с помощью NH_4OH или карбоната аммония концентраты в виде соответственно $(\text{РЗМ})(\text{OH})_3$ или $(\text{РЗМ})_2(\text{CO}_3)_3$. Содержание оксидов РЗМ в высушенном концентрате превышает 40%. Образовавшийся при осаждении концентратов РЗМ раствор сульфата аммония может повторно использоваться для десорбции РЗМ.

Накапливающиеся в серноокислых маточных растворах сорбции РЗМ фосфор и фтор выводят из технологического процесса путем их осаждения в виде малорастворимых соединений. После фильтрации полученные осадки направляют на переработку, а водную фазу (фильтрат) - в оборот на стадию выщелачивания РЗМ.

Способ-прототип имеет ряд недостатков:

1. Значительная (многосуточная) продолжительность процесса выщелачивания РЗМ, что обусловлено весьма низкой скоростью фильтрации (просачивания) серноокислых растворов через слой фосфогипса. Так, скорость фильтрования выщелачивающего раствора через слой фосфогипса толщиной 1,5 м составила всего лишь 1,25 м на 1 м в сутки (рациональная продолжительность процесса выщелачивания не указывается). Вместе с тем, необходимо отметить, что по данным упомянутой выше ст. Зоц Н.В. с соавторами, линейная скорость фильтрации серноокислых растворов ($\text{pH}=1,0-1,1$) через слой фосфогипса составляла лишь 0,00036 см/с или ~0,3 м/сутки. При этом, как следует из табл.3 статьи, при выщелачивании РЗМ в режиме фильтрации серноокислого раствора через слой фосфогипса, извлечение РЗМ составляет около 30% при отношении Ж:Т=3. Для выщелачивания же ~40% РЗМ требовалось уже значительное отношение Ж:Т, равное ~5,5.

2. Необходимость использования значительной земной поверхности для площадок фильтрационного (перколяционного, кучного) выщелачивания РЗМ, учитывая весьма низкую удельную фильтрующую способность фосфогипса, а следовательно, и соответственно небольшую высоту его слоя. Существует сложность укладки

фосфогипса на площадки выщелачивания, особенно хранимого в отвалах, а также нейтрализации нерастворимого остатка (гипса), в частности, известняком перед его утилизацией.

3. Сорбированные катионитом совместно с РЗМ кальций, железо, алюминий и другие катионы-примеси, переходя при десорбции в десорбат, понижают качество концентрата РЗМ. Десорбция РЗМ растворами, содержащими только соль минеральной кислоты, не позволяет в необходимой мере удалять из фазы катионита образующиеся в нем осадки фосфатов РЗМ и примесей, что снижает степень десорбции РЗМ и очистки катионита от примесей.

Изобретение направлено на устранение указанных недостатков и повышение эффективности извлечения РЗМ из фосфогипса.

Способ переработки фосфогипса включает выщелачивание РЗМ из сырья 1-5%-ным раствором серной кислоты с получением раствора выщелачивания, содержащего РЗМ, фосфор и фтор, кальций, алюминий, железо и другие примеси, сорбцию РЗМ из раствора выщелачивания катионитом с последующим отделением насыщенного РЗМ катионита от маточного раствора сорбции, десорбцию РЗМ из катионита десорбирующим раствором известным способом с получением десорбата, осаждение из десорбата концентрата РЗМ, разделение образовавшейся пульпы фильтрованием на концентрат РЗМ и маточный раствор, который используют для десорбции РЗМ, возврат катионита после десорбции РЗМ на стадию сорбции, осаждение фосфора, фтора и других примесей из маточного раствора сорбции РЗМ, фильтрование образующейся при этом пульпы с получением фосфор- и фторсодержащего осадка и фильтрата, который используют в качестве оборотной воды.

Способ отличается тем, что выщелачивание РЗМ из фосфогипса и сорбцию из раствора выщелачивания ведут совместно путем перемешивания катионита с пульпой, образованной при смешении исходного сырья с раствором серной кислоты, после чего полученную пульпу фильтруют через сетчатый фильтр с отделением насыщенного РЗМ катионита, затем фильтруют пульпу с получением нерастворимого остатка и маточного раствора сорбции, а перед десорбцией насыщенный РЗМ катионит обрабатывают частью десорбата.

Способ может характеризоваться тем, что выщелачивание РЗМ из фосфогипса и сорбцию из раствора выщелачивания ведут при $T:Ж=1:(2-3)$, и тем, что выщелачивание РЗМ из фосфогипса и сорбцию из раствора выщелачивания ведут при концентрации серной кислоты в растворе выщелачивания равной 2-3%.

Способ может характеризоваться, кроме того, тем, что выщелачивание РЗМ из фосфогипса и сорбцию из раствора выщелачивания ведут в течение 60-300 мин.

Способ может характеризоваться тем, что выщелачивание РЗМ из фосфогипса и сорбцию из раствора выщелачивания ведут при противоточном движении пульпы и катионита в каскаде аппаратов, снабженных сетчатым фильтром для отделения катионита от пульпы при заданном количестве катионита в аппарате, а также и тем, что выщелачивание РЗМ из фосфогипса и сорбцию из раствора выщелачивания ведут при загрузке катионита в количестве 0,5-5,0% от объема пульпы в аппарате.

Способ может характеризоваться и тем, что в качестве аппарата используют реактор типа «пачук», в качестве катионита используют сильнокислотный сульфокатионит гелевой структуры марки КУ-2-8н или его аналоги, предпочтительно в H^+ или NH_4^+ - формах. Для обработки насыщенного РЗЭ катионита используют 0,3-0,5 объема десорбата. В качестве соли серной кислоты используют сульфат аммония.

Способ может характеризоваться также и тем, что при осаждении концентрата

РЗМ из десорбата используют вещества, выбранные из группы, содержащей аммиак, аммиачную воду, углекислые соли аммония или щелочных металлов, или их смеси.

Способ может характеризоваться и тем, что осаждение фосфора и фтора из маточного раствора сорбции РЗМ ведут основным соединением кальция при
5 величине рН равной или большей 5,5 и предпочтительно при воздушном перемешивании, а кроме того, тем, что в качестве основного соединения кальция используют известняк или негашеную известь или гашеную известь или их смеси.

Техническим результатом способа является упрощение технологии переработки
10 фосфогипса, сокращение продолжительности выщелачивания и сорбции РЗМ, повышение эффективности катионообменных процессов сорбции и десорбции, и качества концентрата Σ РЗМ при обеспечении рациональной степени извлечения РЗМ из фосфогипса.

На чертеже представлена схема технологического процесса переработки по
15 патентуемому способу.

Способ осуществляют следующим образом.

Отвальный фосфогипс смешивают с 1-5% раствором серной кислоты. В
полученную пульпу добавляют катионит и осуществляют перемешивание
20 образованной смеси в течение нескольких часов при комнатной температуре. При этом происходит одновременное выщелачивание РЗМ в выщелачивающий раствор (водную фазу пульпы) и катионообменная сорбция из него РЗМ. Целесообразно использовать реактор типа «пачук». Совместно с РЗМ в выщелачивающий раствор (водную фазу пульпы) переходит некоторое количество сопутствующих примесей (Р,
25 F, Al, Fe, кремнекислота и др.), из которых фосфор и фтор являются лимитируемыми при утилизации нерастворимого остатка (гипса).

По окончании совместного сернокислотного выщелачивания и катионообменной сорбции катионит отделяют от маточной пульпы на сетчатом фильтре, затем
30 фильтруют пульпу с получением нерастворимого остатка (гипса) и маточного раствора сорбции.

Влажный нерастворимый остаток обрабатывают основным соединением кальция, предпочтительно тонкоизмельченным известняком для последующей его утилизации известным способом. Маточный раствор сорбции очищают от фосфора, фтора и
35 других сопутствующих примесей (Al, Fe, кремнекислота и др.) путем обработки его основным соединением кальция до рН \approx 5,8 с переводом их в осадок при степени очистки в пределах 75-90%.

Обработку маточного раствора сорбции ведут при воздушном перемешивании, что
40 позволяет при указанном рН окислить кислородом воздуха основное количество двухвалентного железа в трехвалентное и выделить его в гидроксидный осадок. Из образующейся пульпы выделяют осадок фильтрованием для его утилизации известным способом. Очищенный маточный раствор используют в качестве оборотной воды.

Насыщенный редкоземельными металлами катионит перед десорбцией из него РЗМ
45 обрабатывают частью десорбата с целью донасыщения РЗМ катионита с одновременной десорбцией (вытеснением) из него сорбированных примесей (Ca, Al и др.). Это позволяет при последующей десорбции повысить в десорбате концентрацию РЗМ и уменьшить в нем концентрацию примесей, что приводит к улучшению качества концентрата РЗМ. Десорбцию РЗМ с катионита осуществляют известным способом раствором (содержащим соль минеральной кислоты), предпочтительно при
50 температуре 50-60°C.

Маточный раствор после донасыщения катионита используют на стадии совместного сернокислотного выщелачивания и сорбции РЗМ и/или для приготовления десорбирующего раствора.

Достижение технического результата обосновано нижеприведенными примерами.

5 Пример 1. 200 г отвального фосфогипса длительного хранения (5 мес) содержащего, мас. %: 0,44 Σ РЗМ; 1,29P205; 0,05 Na; 0,31 Реобщ., 0,35 F смешивают с 600 см³ 3%-ного раствора серной кислоты, добавляют в полученную при отношении Т:Ж=1:3 пульпу 15 см³ набухшего (или ~7 г) сильнокислотного сульфокатионита гелевой структуры КУ-2-8н в NH₄⁺ - форме, что составляет ~2% от объема пульпы, и осуществляют при перемешивании образованной смеси в течение 300 мин при нормальной (комнатной) температуре одновременный перевод (выщелачивание) РЗМ в выщелачивающий раствор (водную фазу пульпы) и катионообменную сорбцию из него РЗМ.

15 Извлечение РЗМ в катионит из фосфогипса составляет ~59%. Совместно с РЗМ в выщелачивающий раствор (водную фазу пульпы) переходит некоторое количество сопутствующих примесей (P, F, Al, Fe, кремнекислота и др.), из которых фосфор и фтор являются лимитируемыми при утилизации нерастворимого остатка (гипса).

20 По окончании совместного сернокислотного выщелачивания и катионообменной сорбции РЗМ отделяют от пульпы на сетчатом фильтре катионит, насыщенный РЗМ до ~74 г/кг (33 г/л), затем фильтруют пульпу с получением нерастворимого остатка (гипса) и маточного раствора сорбции с концентрацией РЗМ 9 мг/л.

25 Нерастворимый остаток, имеющий влажность ~23% и содержащий 0,34% P205, 0,12% F обрабатывают тонкоизмельченным известняком до рН~5,5 для последующей его утилизации известным способом.

30 Маточный раствор сорбции очищают от фосфора, фтора и других сопутствующих примесей (Al, Fe, кремнекислоты и др.) путем обработки его известью до рН~5,8 с переводом их в осадок при степени очистки в пределах 75-90%.

35 Обработку маточного раствора сорбции ведут при воздушном перемешивании. Это позволяет при указанном рН окислить кислородом воздуха основное количество двухвалентного железа в трехвалентное и выделить его в гидроксидный осадок. Из образующейся пульпы выделяют осадок фильтрованием для его утилизации известным способом, а очищенный маточный раствор для использования в качестве оборотной воды для приготовления пульпы фосфогипса и/или исходного сернокислого выщелачивающего раствора.

40 Насыщенный редкоземельными металлами катионит перед десорбцией из него РЗМ обрабатывают частью десорбата, составляющей 0,3 его объема с содержанием в десорбате 11,4 г/л Σ РЗМ с целью донасыщения катионита РЗМ с одновременной десорбцией (вытеснением) из него сорбированных примесей (Ca, Al и др.). Это позволяет при последующей десорбции РЗМ повысить в десорбате концентрацию РЗМ и уменьшить в нем концентрацию примесей, что приводит к улучшению качества концентрата РЗМ.

45 Маточный раствор после донасыщения катионита используют для сернокислотного выщелачивания и/или приготовления десорбирующего раствора.

50 Из катионита, донасыщенного РЗМ до ~103 г/кг, десорбируют их путем обработки катионита предпочтительно при температуре ~50-60°С десорбирующим раствором в количестве 60 см³, содержащим ~200 г/л сульфата аммония, в который добавляют серную кислоту до концентрации 30 г/л. При этом объемное отношение катионит: десорбирующий раствор составляет 1:4, что обеспечивает концентрацию РЗМ в

десорбате около 11 г/л (с учетом частичного перехода РЗМ в десорбат в виде дисперсий двойных сульфатов).

Донасыщенный катионит РЗМ и их десорбцию проводят (в колоннах) в режиме восходящей фильтрации соответственно десорбата и десорбирующего раствора через уплотненный слой катионита.

Часть десорбата - 0,3 его объема (18 см^3) - должна быть направлена на стадию донасыщения РЗМ катионита, а из оставшихся 0,7 объема десорбата (42 см^3) осаждают концентрат РЗМ с помощью, в частности, аммиака. Содержание Σ РЗМ в концентрате составляет после его промывки и сушки около 62%.

Пример 2. Процесс ведут в соответствии с условиями примера 1.

Отличие состоит в том, что отношение Т:Ж=1: 2, концентрация серной кислоты в выщелачивающем растворе составляет ~5%, а продолжительность совместного выщелачивания и сорбции РЗМ путем перемешивания сернокислотной пульпы фосфогипса с 15 см (~7 г) катионита составляет 60 мин.

По окончании процесса совместного выщелачивания и сорбции РЗМ получают катионит, и маточный раствор пульпы с содержанием в них Σ РЗМ соответственно 73,4 г/кг и 0,012 г/л. В нерастворимом остатке содержится 0,35% P_2O_5 и 0,10% F. Извлечение Σ РЗМ из фосфогипса равно 58,4%.

Содержание РЗМ в донасыщенном катионите равно ~102 г/л. Содержание РЗМ в десорбате составляет 11,4 г/л, а в концентрате - 60,3%.

Пример 3. Процесс ведут в соответствии с условиями примера 1.

Отличие состоит в том, что концентрация серной кислоты в выщелачивающем растворе составляет ~1%, а для донасыщения катионита РЗМ используют 0,4 объема десорбата.

По окончании процесса совместного выщелачивания и сорбции РЗМ получают катионит и маточный раствор пульпы с содержанием в них Σ РЗМ соответственно: ~71,5 кг и 0,008 г/л. В нерастворимом остатке содержится ~0,41% P_2O_5 и 0,14% F.

Извлечение Σ РЗМ из фосфогипса в концентрат равно ~57%. Содержание РЗМ в донасыщенном катионите равно ~116 г/кг.

Содержание Σ РЗМ в десорбате составляет 13,1 г/л, а в концентрате ~64%.

Из приведенных примеров следует, что патентуемый способ обеспечивает достижение технического результата и позволяет:

- Повысить извлечение РЗМ из фосфогипса за счет осуществления процесса выщелачивания из пульпы путем более эффективной (интенсивной) ее агитации в отличие от длительной перколяции (фильтрования) выщелачивающего раствора через слой (кучу) фосфогипса, для которой характерно каналирование раствора и переосаждение сульфатов РЗМ.

- Упростить процесс извлечения РЗМ из фосфогипса за счет совместного проведения выщелачивания и сорбции РЗМ. При этом также улучшается технологичность вывода из процесса нерастворимого остатка с фильтра по сравнению с удалением его после перколяции (кучного выщелачивания).

- Сократить продолжительность извлечения РЗМ из фосфогипса, поскольку выщелачивание РЗМ по способу-прототипу ведется при очень малой скорости просачивания выщелачивающего раствора.

- Кроме того, совместное выщелачивание и сорбция РЗМ позволяет ускорить процесс перехода РЗМ из фосфогипса в раствор за счет их сорбции и сдвига, таким образом, равновесия реакции в сторону растворения соединений РЗМ, содержащихся в фосфогипсе.

- За счет донасыщения катионита РЗМ десорбировать (вытеснить) из него соответствующее количество примесей и тем самым повысить не только содержание РЗМ в товарном десорбате, но и повысить качество концентрата Σ РЗМ.

5

Формула изобретения

1. Способ переработки фосфогипса, включающий выщелачивание редкоземельных металлов (РЗМ) из фосфогипса 1-5%-ным раствором серной кислоты с получением раствора выщелачивания, сорбцию РЗМ из раствора выщелачивания катионитом с последующим отделением насыщенного РЗМ катионита от маточного раствора сорбции, десорбцию РЗМ из катионита десорбирующим раствором с получением десорбата, осаждение из десорбата концентрата РЗМ, разделение образовавшейся пульпы фильтрованием с получением концентрата РЗМ и маточного раствора, который используют для десорбции РЗМ, возврат катионита после десорбции РЗМ на стадию сорбции, осаждение фосфора и фтора из маточного раствора сорбции РЗМ, фильтрование образующейся при этом пульпы с получением фосфор- и фторсодержащего осадка и фильтрата, который используют в качестве оборотной воды на стадии выщелачивания, отличающийся тем, что выщелачивание РЗМ из фосфогипса и сорбцию из раствора выщелачивания ведут совместно путем перемешивания катионита с пульпой, образованной при смешении фосфогипса с раствором серной кислоты, после чего пульпу фильтруют через сетчатый фильтр с отделением насыщенного РЗМ катионита, затем фильтруют пульпу с получением нерастворимого остатка и маточного раствора сорбции, а перед десорбцией РЗМ насыщенный РЗМ катионит обрабатывают частью десорбата.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что выщелачивание РЗМ из фосфогипса и сорбцию из раствора выщелачивания ведут при Т:Ж=1:(2-3).

3. Способ по п.1, отличающийся тем, что выщелачивание РЗМ и сорбцию из раствора выщелачивания ведут при концентрации серной кислоты в растворе выщелачивания, равной 1-3%.

4. Способ по п.1, отличающийся тем, что выщелачивание РЗМ из фосфогипса и сорбцию из раствора выщелачивания ведут в течение 60-300 мин.

5. Способ по п.1, отличающийся тем, что выщелачивание РЗМ из фосфогипса и сорбцию из раствора выщелачивания ведут при противоточном движении пульпы и катионита в каскаде аппаратов, снабженных сетчатым фильтром для отделения катионита от пульпы при заданном количестве катионита в аппарате.

6. Способ по п.5, отличающийся тем, что выщелачивание РЗМ из фосфогипса и сорбцию из раствора выщелачивания ведут при загрузке катионита в количестве 0,5-5,0% от объема пульпы в аппарате.

7. Способ по п.5 или 6, отличающийся тем, что в качестве аппарата используют реактор типа «пачук».

8. Способ по п.1, отличающийся тем, что в качестве катионита используют сильнокислотный сульфокатионит гелевой структуры марки КУ-2-8Н или его аналоги, предпочтительно в H^+ или NH_4^+ -формах.

9. Способ по п.1, отличающийся тем, что для обработки насыщенного РЗЭ катионита используют 0,3-0,5 объема десорбата.

10. Способ по п.1, отличающийся тем, что при осаждении концентрата РЗМ из десорбата используют вещества, выбранные из группы, содержащей аммиак, аммиачную воду, углекислые соли аммония или щелочных металлов или их смеси.

11. Способ по п.1, отличающийся тем, что осаждение фосфора и фтора из

маточного раствора сорбции РЗМ ведут соединением кальция при величине рН, равной или большей 5,5, и предпочтительно при воздушном перемешивании.

12. Способ по п.11, отличающийся тем, что в качестве соединения кальция используют известняк или негашеную известь или гашеную известь или их смеси.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50