

ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ РЕДКОЗЕМЕЛЬНОГО СЫРЬЯ

К настоящему времени термические свойства лантаноидов изучены достаточно детально. В таблице 9¹ приведены их температуры плавления и кипения, энтальпии плавления, испарения и сублимации, а также атомные теплоемкости. Зависимость термических свойств лантаноидов от порядкового номера элемента объясняется изменением кристаллической структуры металлов и строения электронных орбиталей атомов. В частности, изменение температуры плавления объясняется изменением внутренней ковалентной связи или d -связи. Для европия ($4f^7$) и иттербия ($4f^{14}$) f - d -переходы и образование d -связи маловероятны. В локальных последовательностях церий ($4f^2$) — самарий ($4f^6$) и диспрозий ($4f^{10}$) — тулий ($4f^{13}$) вероятность f - d -переходов и образования d -связи увеличивается, а это, в конечном итоге, приводит к повышению температуры плавления металлов. В упомянутых последовательностях возрастает также вероятность f - s -переходов, вследствие чего усиливается кулоновское взаимодействие между ядром и мгновенной конфигурацией f -электронов, т. е. усиливается химическая связь, что также приводит к увеличению температуры плавления.

Редкоземельные элементы обладают высокой химической активностью. При комнатной температуре на воздухе лантан, церий, празеодим и неодим быстро тускнеют, покрываясь пленкой оксида, в то время как другие РЗЭ окисляются сравнительно медленно и длительное время сохраняют характерный металлический блеск. При повышенных температурах (> 180 – 200°C) все лантаноиды быстро окисляются. Иттрий устойчив при сравнительно высоких температурах (вплоть до 1000°C) благодаря образованию на поверхности плотной пленки оксида, затрудняющей доступ кислорода к металлу. При нагревании в атмосфере кислорода металлы загораются с образованием оксидов типа Me_2O_3 , за исключением церия, празеодима и тербия, образующих CeO_2 , Pr_6O_{11} и Tb_4O_7 . В ряду лантаноидов сродство к кислороду уменьшается с ростом порядкового номера элемента.

¹ Панюшкин В. Т., Афанасьев Ю. А., Ханаев Е. И. и др. Лантаноиды. Простые и комплексные соединения. Ростов-на-Дону : Ростовский государственный университет, 1980; Tremoliere J. // *Electronique Applications*. 1979. No. 10. P. 59.

Таблица 9. Термические свойства РЗЭ

РЗЭ	t, °С		G, кДж/моль			C _{ат} , Дж/моль	t, °С, при ρ _{РЗЭ} ≈ 133–266 Па
	плавления	кипения	плавления	испарения	сублимации при 25°С		
La	920	3454	6,19	412,5	431,0	27,11	2600
Ce	798	3257	5,23	408,8	466,93	26,94	2500
Pr	931	3212	6,9	296,6	372,75	27,45	2230
Nd	1018	3127	7,15	272,0	323,42	27,41	2200
Pm	1168	2460	8,8	–	268	27,60	–
Sm	1072	1778	8,62	163,5	197,9	29,54	–
Eu	822	1597	9,2	146,9	177,8	27,66	1140
Gd	1311	3233	10,0	360,7	400,62	37,07	–
Tb	1360	3041	10,79	331,0	393,13	28,91	1670
Dy	1409	2335	10,9	229,7	297,9	28,16	1500
Ho	1470	2720	12,18	240,2	300,0	27,15	1600
Er	1522	2510	19,22	260,7	311,7	28,12	1500
Tm	1545	1727	16,86	190,8	243,9	27,03	1225
Yb	824	1193	7,66	130,1	159,8	26,74	–
Lu	1656	3315	18,8	355,1	427,43	26,53	1800
Y	1700	–	–	–	–	–	1750

РЗЭ медленно разлагают воду с выделением водорода. Легко растворяются в соляной и серной кислотах любых концентраций, а также в концентрированной азотной кислоте. В плавиковой и фосфорной кислотах устойчивы вследствие образования на поверхности металлов защитных пленок малорастворимых фторидов и фосфатов. Щелочные растворы не действуют на РЗЭ даже при нагревании.

Лантан, гадолиний, эрбий, лютеций и иттрий могут находиться только в трехвалентном состоянии. Для остальных РЗЭ трехвалентное состояние является наиболее устойчивым (характеристическим), в то же время для них установлены двух- и четырехвалентные состояния.

В таблице 10 приведены термодинамические функции образования трехвалентных ионов $Me_{\text{вод}}^{3+}$ РЗЭ и термодинамические функции гидратации газообразных ионов $Me_{\text{г}}^{3+}$.

Таблица 10. Термодинамические функции образования и гидратации трехвалентных ионов РЗЭ²

Ион	$-\Delta G_{f,298}^0$, кДж/моль	$-\Delta H_{f,298}^0$, кДж/моль	$-\Delta S_{298}^0$, Дж/(моль·К)	$-\Delta G_{f,hydr}^0$, кДж/моль	$-\Delta H_{f,hydr}^0$, кДж/моль	$-\Delta S_{hydr}^0$, Дж/(моль·К)
La ³⁺	682,87	707,0	220,08	3143,0	3278,6	454,8
Ce ³⁺	675,38	700,82	209,6	3192,0	3328,0	456,5
Pr ³⁺	678,10	705,0	212,1	3233,4	3371,9	464,8
Nd ³⁺	670,11	695,4	208,8	3266,0	3404,1	463,2
Pm ³⁺	665,3	692,4	214,2	3297,0	3435,1	463,2
Sm ³⁺	661,78	689,5	219,2	3309,5	3448,9	464,8
Eu ³⁺	577,8	608,9	221,8	3361,8	3499,1	460,7
Gd ³⁺	659,4	683,87	209,91	3379,4	3517,1	461,9
Tb ³⁺	664,0	695,0	225,5	3414,1	3558,1	485,8
Dy ³⁺	661,9	694,0	233,0	3447,6	3594,1	491,2
Ho ³⁺	686,2	718,4	229,3	3469,4	3615,0	488,7
Er ³⁺	670,95	705,8	239,7	3486,9	3638,0	506,7
Tm ³⁺	670,07	705,0	238,9	3513,3	3663,1	502,5
Yb ³⁺	644,42	674,9	238,0	3555,1	3702,8	495,8
Lu ³⁺	631,45	669,0	272,04	3572,3	3722,1	502,5

На рисунке 50 приведена зависимость энтальпий, представленных в термодинамическом цикле, от порядкового номера лантаноида. Из представленных данных видно, что немонотонное изменение энтальпии образования трехвалентных ионов обусловлено немонотонным изменением в ряду лантаноидов двух составляющих — энтальпий сублимации и ионизации (потенциалов ионизации) металлов. Немонотонное изменение термодинамических функций в конечном итоге обусловлено особенностями электронного строения атомов. В то же время важно отметить, что для растворов солей лантаноидов кривые «свойство раствора — порядковый номер элемента» могут быть монотонно изменяющимися для тех свойств, которые в основном зависят от радиусов ионов.

² Панюшкин В. Т., Афанасьев Ю. А., Ханаяев Е. И. и др. Лантаноиды...

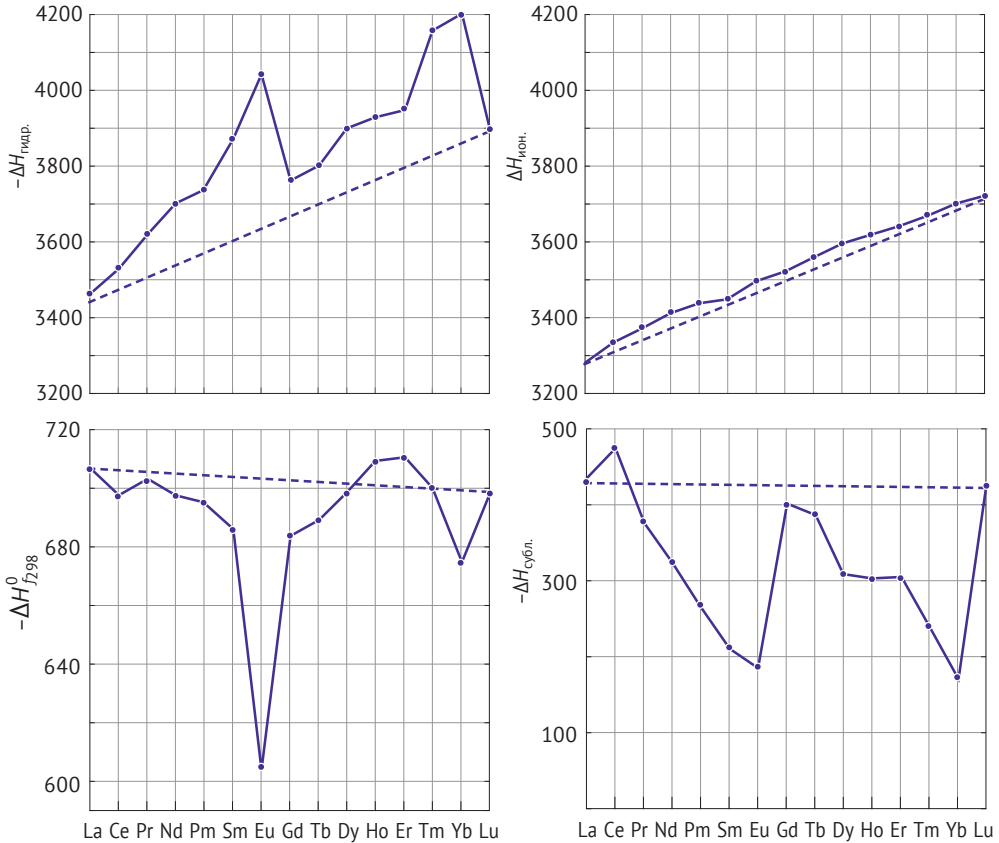


Рис. 50. Зависимости энтальпий сублимации и ионизации лантаноидов, а также энтальпий гидратации и образования ионов трехвалентных лантаноидов от порядкового номера элемента

Приведем химический состав важнейших минералов, являющихся в настоящее время промышленным сырьем для производства РЗЭ, %:

– Монацит	Ln ₂ O ₃ 50–68, ThO ₂ 3,5–10,0,	P ₂ O ₅ 22,0–31,5, U 0,1–0,3;	ZrO до 7, SiO ₂ до 6,
– Бастнезит	Ln ₂ O ₃ 58–76, Fe до 1,	CO ₂ 19–20, Si до 1	F 6,0–8,5, P ₂ O ₅ 1–2, (Y ₂ O ₃ до 5 %);
– Эвксенит-поликраз	Ln ₂ O ₃ 25–30, UO ₂ 2,6–16,0,	Nb ₂ O ₅ 18–33, ThO ₂ 1,5–4,7,	Ta ₂ O 10–25, CaO 0,1–2,3; TiO ₂ 17–26,
– Лопарит	Nb ₂ O ₅ 8,1–9,3, ThO ₂ 0,4–0,6,	Ta ₂ O ₅ 0,6–0,7, Fe ₂ O ₃ 0,5–1,0,	TiO ₂ 37–40, SiO ₂ 1,0–1,5, Ln ₂ O ₃ 29–33, SrO 1–2;
– Иттросинхизит	CaO 10–11,	Ln ₂ O ₃ 45–50,	CO ₂ 23,0–24,5, F 6–7;
– Фергюсонит	Nb ₂ O ₅ 38,9–51,6, ThO ₂ 1,0–6,8, SiO ₂ 0,14–5,10,	Ta ₂ O ₅ 0,6–2,6, UO ₂ 1,6–9,4, CaO 0,3–3,2	TiO ₂ 0,5–2,4, Ln ₂ O ₃ 33,7–45,2, FeO 0,3–0,5, Fe ₂ O ₃ 0,1–1,8,

Источником РЗЭ иттриевой подгруппы могут служить отходы от переработки урановых руд, а также апатитов и другого фосфатного сырья. У нас основным промышленным источником сырья для РЗЭ цериевой подгруппы является лопарит, а для иттриевой подгруппы — иттрросинхизит и концентрат, полученный из осадочных месторождений фосфатизированных, обогащенных РЗЭ костных остатков рыб, также потенциальными источниками сырья являются апатиты, фторкарбонаты и фосфаты РЗЭ (главным образом бастнезит).

Переработка лопарита

Лопарит является комплексным минералом титана, ниобия, тантала и РЗЭ. Он представляет собой титанониобат натрия, кальция и РЗЭ с общей формулой $(\text{Na}, \text{Ca}, \text{Ln})_2(\text{Ti}, \text{Nb})_2\text{O}_6$. Состав минерала сравнительно стабилен; содержание РЗЭ, главным образом цериевой подгруппы, составляет 29–34 %.

Содержание минерала лопарита в руде изменяется от 3 до 6 %. Сопутствующими минералами являются эгирин $\text{NaFe}^{3+}[\text{Si}_2\text{O}_6]$, а также нефелин $\text{Na}[\text{AlSiO}_4]$ и полевой шпат $[\text{K}, \text{Na}][\text{AlSi}_3\text{O}_8]$, содержание которых составляет 10–20 и 60–70 % соответственно; загрязняющей примесью, хотя и в незначительном количестве, является апатит $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F}, \text{Cl}, \text{OH})$.

Схема обогащения лопаритовых руд³ довольно проста: исходную руду после двустадийного дробления и мокрого измельчения направляют на гидравлическую классификацию. Крупные классы обогащают на отсадочных машинах с возвратом хвостов отсадки на доизмельчение, а мелкие — на концентрационных столах, винтовых и струйных концентраторах. Последние дают более высокую удельную производительность по сравнению с концентрационными столами, а также более низкую концентрацию лопарита в отвальных хвостах⁴.

Получаемый коллективный эгирино-лопаритовый гравитационный концентрат обезвоживают, сушат и подвергают электростатической сепарации для удаления эгирина (лопарит выделяется в проводниковую фракцию), а затем электромагнитной сепарации (лопарит в отличие от эгирина переходит в немагнитную фракцию).

В результате осуществления такой схемы получается кондиционный концентрат с содержанием лопарита 93–96 %, при извлечении его в концентрат — 75–80 %. Кондиционный концентрат должен содержать, не более: P 0,1 %, Fe_2O_3 2,5 %, SiO_2 2,9 %, влаги 0,1 %.

Полученный лопаритовый концентрат разлагают серной кислотой для разделения ценных компонентов с использованием различий в растворимости простых и двойных сульфатов (рис. 51).

³ *Полькин С. И.* Обогащение руд и россыпей редких металлов. М. : Недра, 1967.

⁴ *Богатов А. Д., Зубынин Ю. Л.* Разделение минералов во взвесонесущих потоках малой толщины. М. : Недра, 1973.

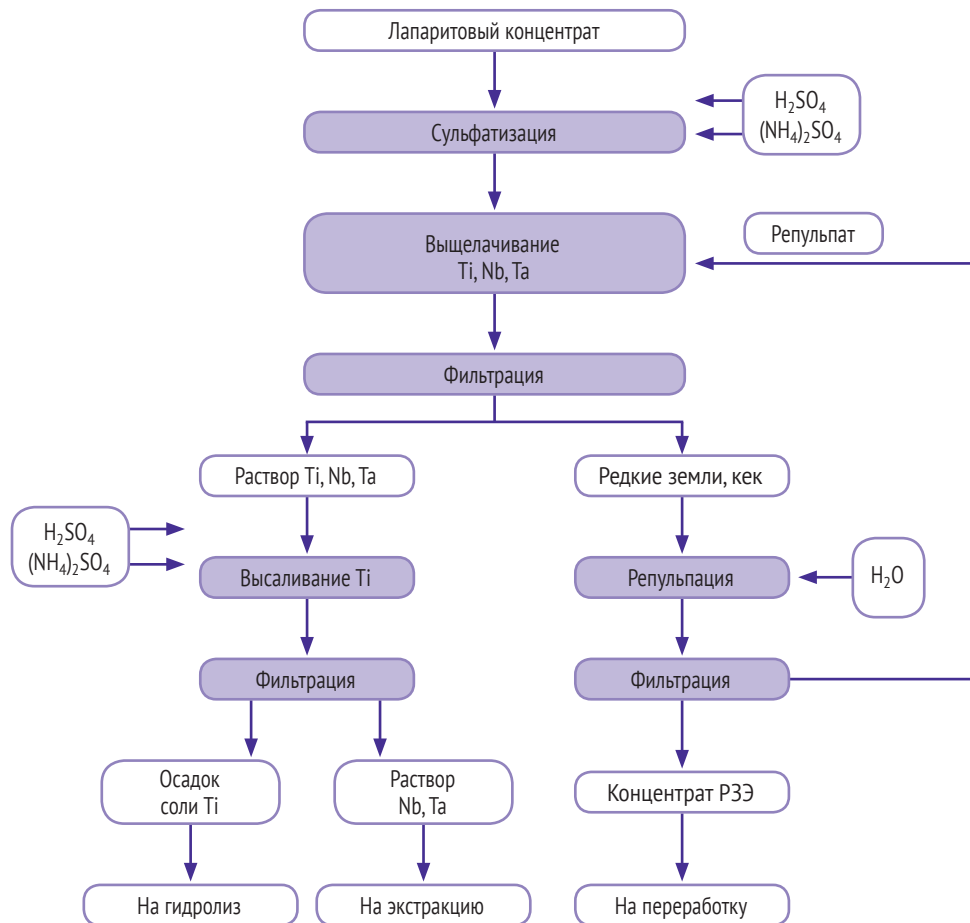


Рис. 51. Принципиальная схема переработки лопаритового концентрата сернокислотным методом

Титан, ниобий, тантал и редкоземельные элементы вступают в различные химические реакции с серной кислотой и сульфатом аммония, образуя простые, двойные и комплексные сульфаты.

Существует несколько вариантов сернокислотного разложения лопаритового концентрата⁵:

- концентрированной серной кислотой с переводом титана в двойные сульфаты с кальцием и редкоземельными элементами;
- серной кислотой с переводом титана в моно- и дигидрат титанил-сульфата;

⁵ Горощенко Я. Г. Физико-химические исследования переработки редкоземельных титанониобатов сернокислотным методом. М. : Изд-во АН СССР, 1960.

- серной кислотой с небольшой добавкой сульфата аммония для предотвращения спекания реагирующей массы; при этом улучшается разложение концентрата и перевод ниобия и тантала в раствор при выщелачивании спека;
- серной кислотой со значительной примесью сульфата аммония; при этом титан, ниобий, тантал и РЗЭ переводятся в двойные сульфаты с аммонием.

На практике наибольшее применение нашел способ разложения лопаритового концентрата 85%-ной H_2SO_4 с небольшой добавкой сульфата аммония при температуре 150–250°С, полное разложение концентрата достигается за 30 мин, и на выходе получается полусухая масса.

Продукт сульфатизации выщелачивают водой или обратным раствором после репульпации редкоземельного кека. В этой операции происходит в основном отделение сульфатов титана, ниобия и тантала от двойных сульфатов РЗЭ, практически не растворимых ни в воде, ни в растворах H_2SO_4 и $(NH_4)_2SO_4$.

При фильтрации полученной пульпы титано-ниобиевый раствор отделяется от редкоземельного кека, направляемого на репульпацию. Репульпацию водой проводят с целью извлечения остатков ниобия, тантала и титана из редкоземельного кека. Получаемый после фильтрации репульпат используют для выщелачивания сульфатного спека. Осадок направляют на переработку с целью получения различной редкоземельной продукции.

Титан от ниобия и тантала отделяют путем высаливания титана в виде двойного сульфата титанила и аммония $(NH_4)_2TiO(SO_4)_2 \cdot H_2O$. Растворимость этой соли при высоких концентрациях H_2SO_4 и $(NH_4)_2SO_4$ (500–600 г/л) равна 2,5–5,0 г/л. В осадок при этом выделяется 70–80% Ti от его содержания в титано-ниобиевом растворе.

Пульпу после высаливания направляют на фильтрацию и промывку титановой соли. Фильтрат с промывными водами (ниобиево-танталовый раствор) подают на извлечение ниобия и тантала экстракцией.

Редкоземельный концентрат представляет собой изоморфную смесь двойных сульфатов РЗЭ с сульфатами аммония, натрия и кальция с примесями кремнезема и неразложившихся минералов. Концентрат содержит 20–25% суммы Ln_2O_3 . Для перевода РЗЭ в растворимое состояние проводят конверсию двойных сульфатов в хлориды или нитраты. Для этого обрабатывают редкоземельный концентрат раствором соды или карбоната аммония. Полученные карбонаты РЗЭ отделяют фильтрацией и растворяют в соляной или азотной кислоте. Раствор РЗЭ направляют на переработку для получения различной редкоземельной продукции.

Сернокислотный способ переработки лопаритового концентрата имеет следующие преимущества: простота аппаратного оформления с использованием типовых аппаратов химической технологии; использование недефицитных и дешевых реагентов; нечувствительность к содержанию примесей фосфора, кремния, железа и возможность переработки низкосортного концентрата; хорошие санитарные условия труда.

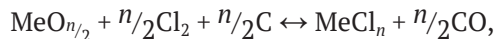
В то же время сернокислотный способ обладает и рядом недостатков:

- нечеткое разделение всех ценных составляющих лопарита;
- невысокое качество редкоземельного концентрата;
- невысокое извлечение титана (70–80%) и трудность его последующего извлечения и использования;
- большой материальный поток и значительный объем отходящих растворов, большое количество операций фильтрации и промывок.

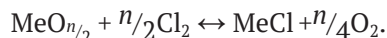
Рассмотрим еще один способ переработки лопаритового концентрата. Хлорный способ основан на взаимодействии компонентов лопаритового концентрата с газообразным хлором при 750–850°С в присутствии древесного угля и кокса. Разделение основных ценных составляющих концентрата происходит за счет различия в летучести образующихся хлоридов.

Хлориды тантала, ниобия и титана, имеющие сравнительно низкие температуры кипения, в процессе хлорирования уносятся с газами и улавливаются в конденсационных устройствах; высококипящие хлориды РЗЭ, натрия и кальция остаются в хлораторе в форме плава хлоридов.

Несмотря на высокую реакционную способность хлора, оксиды, силикаты и более сложные минералы редких металлов реагируют с ним с практически приемлемым выходом только в присутствии восстановителя, в качестве которого используют углерод. Термодинамически действие углерода объясняется более значительным уменьшением изменения энергии Гиббса в суммарном процессе



чем в реакции с вытеснением кислорода



Однако роль углерода этим не ограничивается, так как известно, что скорость хлорирования оксидов, например TiO_2 , смесью $\text{CO} + \text{Cl}_2$ ниже, чем хлором в присутствии углеродистого материала. Твердый углеродсодержащий материал (древесный уголь, кокс и др.) служит катализатором процесса, причем существенное значение имеет активность его поверхности. Молекулы хлора, сорбируясь на поверхности углеродистого материала, активируются — переходят в атомарное состояние. Возможно также образование радикалов (Cl_2^+ и др.) и хлоруглеродных нестойких комплексов C_xCl_y . Атомарный хлор, радикалы или хлоруглеродные комплексы ускоряют протекание реакции хлорирования⁶.

Приведем возможную схему процесса с участием атомарного хлора на примере TiO_2 .⁷

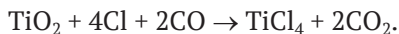
⁶ Зеликман А. Н. *Металлургия редких металлов*. М. : Metallurgia, 1980; *Физико-химические основы хлорной металлургии редких металлов и титана*. М. : Гиредмет, 1974. (Науч. тр. Гиредмета ; т. 58).

⁷ Зеликман А. Н. *Металлургия редких металлов*.

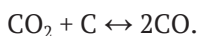
I. Сорбция молекул хлора на угле с образованием атомарного хлора:



II. Хлорирование TiO_2 атомарным хлором при участии CO :



III. Реакция газификации:



В зависимости от условий каждая из этих стадий процесса хлорирования может быть определяющей.

Газообразным хлором можно хлорировать лопаритовый концентрат как в виде брикетированной шихты углем в шахтных электропечах (ШЭП), так и в виде порошкообразной шихты в расплаве хлористых солей. При проведении процесса в шахтной электропечи⁸ концентрат и углеродсодержащий восстановитель (древесный уголь, нефтяной кокс и др.) брикетируют. В качестве связующего применяют сульфитцеллюлозный щелок, нефтяной пек, кормовую патоку и др. Углерод вводят в шихту с избытком 7–10%. Брикетки сушат, а затем нагревают без доступа воздуха (коксуют) при 800–900°С; при этом полностью удаляется влага, летучие компоненты шихты и происходит упрочнение брикетов. Хлор должен содержать минимальное количество влаги для предотвращения гидролиза продуктов хлорирования.

Для получения хлоридов РЗЭ в виде плава лопаритовый концентрат хлорируют чистым хлором при температурах 900–1000°С. Хлорирование проводится в шахтной электропечи, обогреваемой электрическим током, проходящим через графитовую насадку. По мере хлорирования брикетов и периодического слива расплава хлоридов РЗЭ в хлоратор загружают новые порции брикетов. Конденсацию возгонявшихся продуктов хлорирования осуществляют в последовательно установленных конденсаторах. При этом способе кампания печи заканчивалась, когда вследствие накопления большого количества огарка резко снижалась производительность печи и увеличивалось содержание хлора в отходящих газах.

Хлорирование брикетированной шихты в шахтных печах позволяет достичь высоких технологических показателей по извлечению ценных компонентов, однако этот процесс имеет и ряд недостатков: периодичность, низкая удельная производительность хлоратора, сложность подготовки сырья (брикетирование, сушка, коксование).

Другой вариант процесса — это хлорирование лопаритового концентрата в расплаве хлористых солей⁹. В этом технологическом

⁸ Коршунов Б. Г., Стефанюк С. Л. Введение в хлорную металлургию редких элементов. М. : Металлургия, 1970.

⁹ Хлорная металлургия редких металлов. М. : Металлургия, 1969. (Науч. тр. Гиредмета ; т. 24).

варианте устранены операции подготовки шихты (брикетирование, коксование), а малопроизводительные шахтные печи заменены высокопроизводительными хлораторами непрерывного действия.

Сущность способа состоит в том, что хлорирование тонкоизмельченного концентрата в смеси с коксом проводится в ванне расплава, состоящего из высококипящих расплавленных хлоридов, образующихся в процессе хлорирования. Примерный состав такого расплава: LnCl_3 55 %, CaCO_2 20 %, NaCl 15 %, хлориды других элементов — остальные 10 %. Температура затвердевания расплава 520°C .

Хлорирование осуществляют чистым хлором при $900\text{--}1000^\circ\text{C}$, среднем содержании концентрата в расплаве 1,5 % и углерода 5–7 %. Особенность хлорирования в расплаве — преобладание CO_2 над CO в газовой фазе. Из этого следует, что реакции хлорирования оксидов в расплаве идут с образованием CO_2 , а $\text{C} + \text{CO}_2 \leftrightarrow 2\text{CO}$ протекает частично, так как пузырьки CO_2 быстро удаляются из расплава. Тогда как среднее соотношение $\text{CO} : \text{CO}_2$ в отходящих газах при хлорировании ШЭП близко к 5–10, в котлах-барботерах оно в десятки раз меньше, т. е. получается взрывобезопасный состав, что существенно облегчает эксплуатацию хлораторов.

Установка для переработки концентрата хлорированием в расплаве хлористых солей (рис. 52) состоит из хлоратора (1), солевого оросительного фильтра (2) для очистки парогазовой смеси (ПГС), конденсаторов двойного охлаждения с усреднителем (3), оросительного конденсатора для тетрахлорида титана (4), холодильника для охлаждения TiCl_4 (5) и ловушки для улавливания капель TiCl_4 (6).

Хлоратор представляет собой закрытую прямоугольную шахту. Нагрев расплава осуществляется электрическим током, подводимым с помощью графитовых блоков. Тонкоизмельченный концентрат и нефтяной кокс подают сверху на зеркало расплава, через который барботирует хлор, поступающий через фурмы в нижнюю часть хлоратора. По мере хлорирования избыточный расплав непрерывно сливается через переточный канал в миксер-копильник, смонтированный в одном кожухе с хлоратором. Плав разливают в изложницы, затаривают в герметичные контейнеры и направляют на дальнейшую обработку.

Парогазовую смесь из хлоратора направляют в солевой оросительный фильтр для очистки от примесей хлоридов железа и алюминия. Солевая очистка основана на различиях во взаимодействии хлоридов ценных компонентов и примесей с хлоридами щелочных металлов, в результате которого хлориды железа и алюминия выделяются из парогазовой смеси в виде прочных малолетучих комплексных соединений типа $\text{K}(\text{Na})\text{Fe}(\text{Al})\text{Cl}_4$, а хлориды ниобия, тантала и титана остаются в парообразном состоянии¹⁰.

¹⁰ Коршунов Б. Г., Стефанюк С. Л. Введение в хлорную металлургию редких элементов.

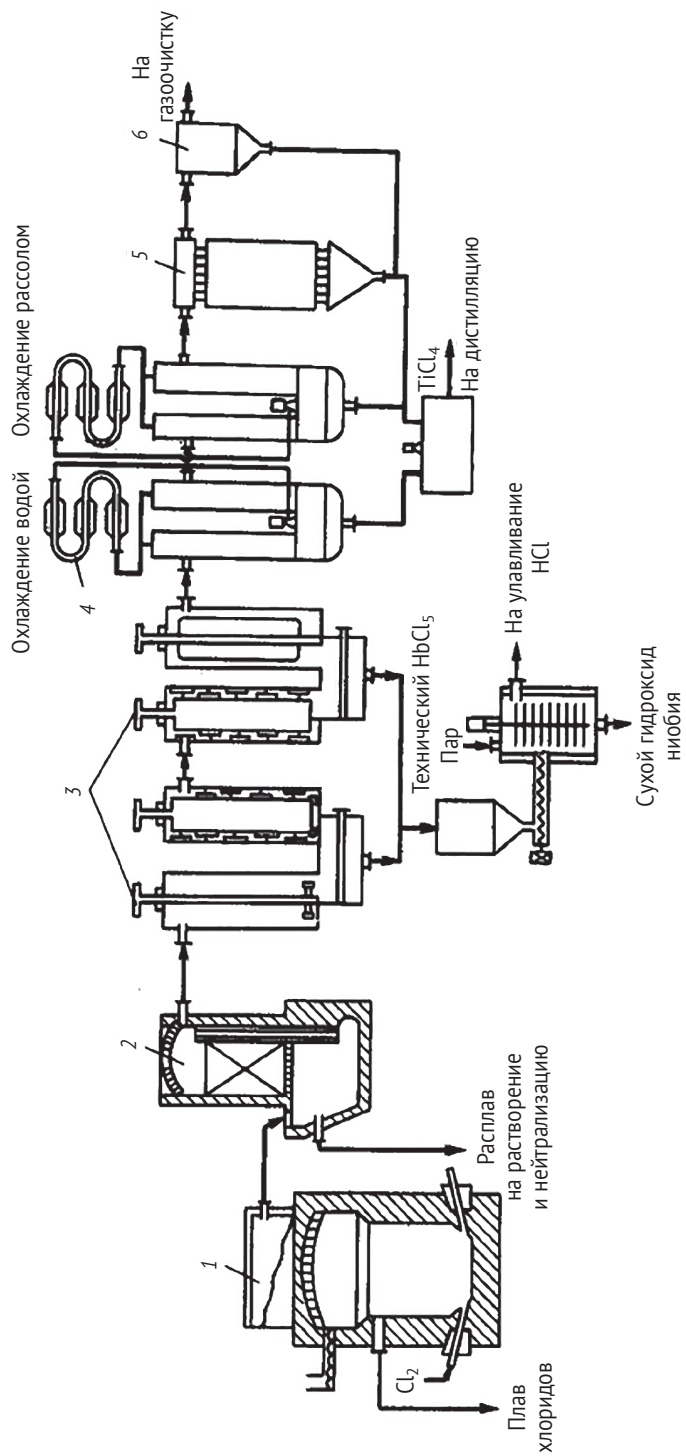


Рис. 52. Установка для переработки лопаритового концентрата хлорированием в растворе

Пройдя солевой оросительный фильтр, парогазовая смесь очищается также от аэрозолей РЗЭ, тория и частиц, уносимой из хлоратора пыли (концентрата и кокса). Далее парогазовую смесь направляют в конденсатор для улавливания твердых хлоридов ниобия и тантала. Конденсатор состоит из двух вертикальных камер, соединенных общим разгрузочным устройством. Очистка стенок камеры от твердых хлоридов производится скребковым устройством. Камеры имеют двойную поверхность теплообмена, осуществляемого воздухом.

Тетрахлорид титана улавливается в оросительном конденсаторе. Орошение осуществляется охлажденной пульпой $TiCl_4$, а охлаждение — водой или раствором (20%-ным раствором $CaCl_2$). По мере накопления пульпу $TiCl_4$ выводят из системы конденсации и направляют на дистилляцию для отделения хлоридов ниобия и тантала. В конце системы устанавливают ловушку для улавливания брызг $TiCl_4$ из отходящих газов. В системах конденсации такого типа имеет место неравномерное распределение ниобия и тантала; твердые хлориды обогащаются ниобием, а жидкие (тетрахлорид титана) — танталом.

Таким образом, в результате хлорирования лопаритового концентрата получают три продукта: плав хлоридов РЗЭ, конденсат хлоридов ниобия и тантала и технический четыреххлористый титан.

Метод хлорирования лопаритового концентрата, особенно хлорирование в расплаве, обладает рядом преимуществ по сравнению с сернокислотным способом: высокая степень вскрытия концентрата (> 99%); высокое извлечение ценных компонентов (94–96%); четкое разделение хлоридов металлов с получением качественных продуктов; возможность получения чистых хлоридов, из которых могут быть получены чистые металлы, сплавы или другие соединения; малый объем вредных стоков¹¹. Благодаря этим преимуществам метод хлорирования нашел широкое применение в промышленности.

В качестве недостатка следует отметить безвозвратные потери хлора с плавом хлоридов и хлорсодержащими растворами газоочистки.

Направляемый на переработку плав хлоридов РЗЭ имеет следующий состав¹²: Ln_2O_3 37–45%; CaO 7,7–9,2%; SrO 1–2%; Na_2O 7,5–9,2%; K_2O 0,14–0,24%; MgO 0,9–1,0%; FeO 0,3–0,5%; Th 0,15–0,25%; U 0,02%.

Переработка плава заключается в получении раствора хлоридов РЗЭ, свободных от примесей радиоактивных элементов и железа. Плав растворяют в воде при 60–70°С до получения раствора с суммарной концентрацией оксидов РЗЭ 150–200 г/л. Отделение тория от РЗЭ основано на том, что торий проявляет более кислые свойства, чем РЗЭ¹³. Гидроксид тория выделяется практически полностью при pH от 3,5 до 4,5, а гидроксиды трехвалентных РЗЭ осаждаются при pH от 6,2 до 8,2. Вместе с торием осаждаются уран и трехвалентное железо.

¹¹ Хлорная металлургия редких металлов...

¹² Коршунов Б. Г., Стефанюк С. Л. Введение в хлорную металлургию редких элементов.

¹³ Каплан Г. Е. Торий, его сырьевые ресурсы, химия и технология / Г. Е. Каплан, Т. А. Успенский, Ю. И. Зарембо, И. В. Чирков. М. : Атомиздат, 1960.

Однако учитывая, что в плаве железо находится в основном в двухвалентном состоянии, его предварительно окисляют пероксидом водорода.

Нейтрализацию проводят 5%-ным раствором NH_4OH до $\text{pH} = 4,0\text{--}4,5$ при $70\text{--}80^\circ\text{C}$.

Мезоторий — изотоп радия, один из долгоживущих членов радиоактивного семейства тория, соосаждают с сульфатом бария¹⁴. Для этого в раствор добавляют хлористый барий и сульфат аммония. После фильтрации раствор, практически свободный от указанных примесей, направляют на получение индивидуальных и коллективных редкоземельных продуктов.

Осадок радиоактивных элементов, содержащий 2–3% РЗЭ от общего их содержания в растворе, подвергают репульсации. После фильтрации осадок направляют на захоронение, а репульпат используют для растворения плава хлоридов.

Переработка монацита

Монацит представляет собой фосфат редкоземельных элементов и тория, встречается в виде акцессорного минерала в изверженных породах. Основные запасы сосредоточены в песчаных отложениях прибрежной полосы морей, омывающих Индию, Австралию, Бразилию, Малайзию и ряд других стран. В США монацит найден во многих районах, но главным образом на аллювиальных месторождениях штата Айдахо и титановых россыпных месторождениях штатов Джорджия и Флорида. Жильные месторождения монацита обнаружены в ЮАР и других странах¹⁵.

Монацит обычно содержит: ThO_2 1–10%, оксидов РЗЭ 50–70%, U_3O_8 0,1–0,4%.

Редкоземельные элементы представлены главным образом элементами цериевой подгруппы. Концентрация элементов иттриевой подгруппы, как правило, не превышает 1%.

Содержание оксидов РЗЭ в товарном монацитовом концентрате штата Айдахо (США) в пересчете на 100% следующее: La_2O_3 26,2%; CeO_2 46,1%; Pr_6O_{11} 6,0%; Nd_2O_3 17,0%; Sm_2O_3 2,0%; Eu_2O_3 0,02%; Gd_2O_3 0,8%; Y_2O_3 1,4%; РЗЭ иттриевой группы 0,5%. Как правило, содержание европия не превосходит 0,04% Eu_2O_3 , но существует монацит особой разновидности, содержащий 0,5% Eu_2O_3 и до 0,7% тория¹⁶.

¹⁴ Каплан Г. Е. Торий, его сырьевые ресурсы, химия и технология; Брилл К. Дж. // Успехи в химии и технологии редкоземельных элементов : пер. с англ. М. : Металлургия, 1970. С. 38–77.

¹⁵ Полькин С. И. Обогащение руд и россыпей редких металлов; Смирнов Ю. В., Ефимова З. И. // Атомная техника за рубежом. 1981. № 2. С. 20–29; Cannon J. G. // Engineering and Mining Journal. 1975. Vol. 176, No. 4. P. 201–204.

¹⁶ Семенов Е. И., Хомяков А. П. // Редкие элементы. Сырье и экономика. М. : ИМГРЭ, 1971. Вып. 6. С. 77–81.

Чаще всего монацит встречается совместно с ильмеритом, рутилом, цирконом, гранатом, магнетитом, турмалином. Технически пригодны залежи, содержащие 0,1–5,0% монацита.

Методы обогащения (рис. 53) россыпей, особенно морских песков, весьма дешевы и эффективны, так как рудный материал находится в естественно измельченном виде и не содержит минеральных сростков.

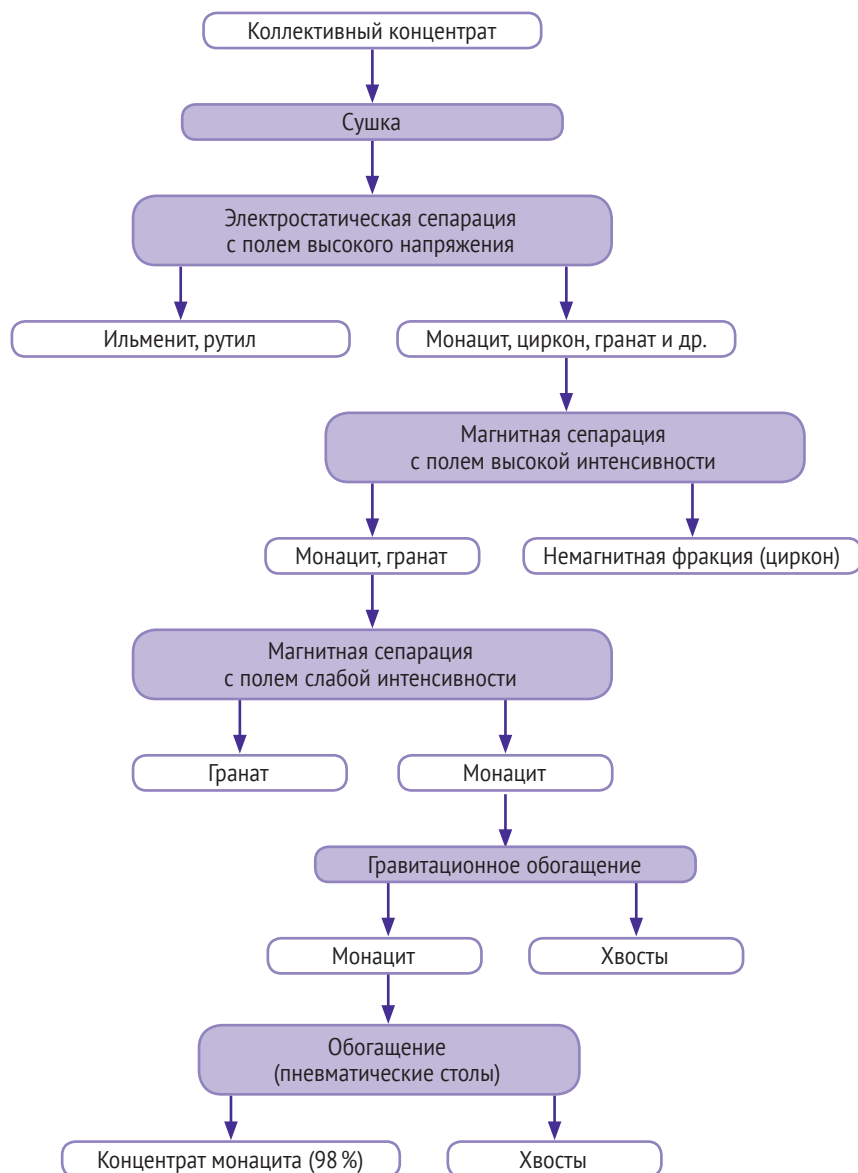


Рис. 53. Принципиальная схема обогащения монацитового концентрата

Обычно монацитсодержащие пески подвергают дезинтеграции на шлюзах, в скрубберах, барабанах, грохотах. При этом в отвал отделяется крупная галька, а эфеля направляются на отсадочные машины или винтовые сепараторы¹⁷. Наибольшее распространение получили спиральные сепараторы Гемфри. Реже применяют концентрационные столы, дающие более четкое разделение минералов, но имеющие значительно меньшую производительность. Полученный черновой концентрат, содержащий до 60 % монацита, подвергают электромагнитной и электростатической сепарации. При электростатической сепарации, основанной на различной электропроводности минералов, необходимо, чтобы материал был сухим и не содержал примесей глины и железа на поверхности. В порядке уменьшения электропроводности минералы располагаются следующим образом: магнетит, ильменит, рутил, лейкоксен, гранат, монацит, турмалин, циркон, кварц. Применяя электростатические сепараторы с полями высокой напряженности (напряжение коронирующего электрода 40 000–80 000 В), можно отделить хорошо проводящие минералы — магнетит, ильменит, рутил.

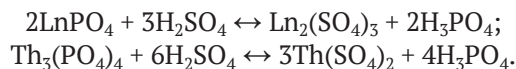
Для разделения минералов применяют и электромагнитные сепараторы разной интенсивности. При наложении магнитного поля слабой интенсивности отделяются сильно парамагнитные магнетит и ильменит. При наложении поля сильной интенсивности умеренно магнитный монацит отделяется от почти диамагнитных граната, рутила и циркона. Окончательная доводка осуществляется на пневматических и концентрационных столах мокрого обогащения. Полученный концентрат содержит 98 % монацита¹⁸ (см. рис. 53). Во многих случаях переработку проводят с целью получения наряду с монацитом всего комплекса полезных минералов, находящихся в россыпях. Для доводки монацита используют и другие методы обогащения, в частности флотацию.

Предложены различные способы химической переработки монацита, однако в производственной практике распространены лишь два метода: серно-кислотный и щелочной.

Основные стадии процесса переработки монацитовых концентратов с получением соединений РЗЭ и тория:

- 1) вскрытие концентрата с получением соединений РЗЭ и тория, растворимых в минеральных кислотах;
- 2) перевод РЗЭ и тория в раствор;
- 3) отделение РЗЭ и тория от фосфора и других примесей;
- 4) разделение РЗЭ и тория.

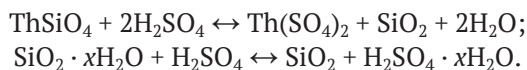
Сернокислотный способ переработки монацита состоит в разложении концентрата серной кислотой с последующим выщелачиванием водой сульфатов РЗЭ и тория. Разложение основано на следующих реакциях:



¹⁷ Каплан Г. Е. Торий, его сырьевые ресурсы, химия и технология.

¹⁸ Смирнов Ю. В., Ефимова З. И. // Атомная техника за рубежом.

В связи с присутствием в монацитовом концентрате силиката тория и гидратированного диоксида кремния при разложении протекают реакции:



Большинство монацитовых песков, предназначенных для обработки серной кислотой, не требуют предварительного измельчения. Однако крупнокусковые минералы и грубые пески следует измельчать до крупности 0,35 мм для увеличения их активной поверхности. Существует несколько вариантов метода, отличающихся количеством и концентрацией применяемой кислоты и температурным режимом. промышленное применение нашли два варианта¹⁹:

- 1) при 180–210°С и расходе 93%-ной H_2SO_4 1,5–2,5 т на 1 т концентрата;
- 2) при 140–160°С и расходе 50%-ной H_2SO_4 1,2–1,4 т на 1 т концентрата.

В первом варианте при водном выщелачивании в раствор переходят одновременно РЗЭ и торий, тогда как во втором — часть РЗЭ остается в осадке.

В промышленности гораздо более распространен первый вариант, согласно которому расход серной кислоты на 1 т концентрата в 2,5–3,0 раза превышает теоретически необходимое количество. Реакционная масса прогревается при 180–210°С в течение нескольких часов. Более высокая температура приводит к образованию нерастворимого соединения тория — безводного пирофосфата. При понижении температуры и уменьшении времени сульфатизации снижается степень извлечения РЗЭ.

Обычно сульфатизацию проводят в чугунных котлах или чашах периодического действия с механическим перемешиванием²⁰ или во вращающихся трубчатых аппаратах с автоматической подачей серной кислоты и концентрата и непрерывной выгрузкой получаемого продукта. Пары серной кислоты улавливаются в электрофильтрах.

Получаемый в результате сульфатизации спек выщелачивают водой в стальных освинцованных реакторах чаще с целью полного перевода сульфатов РЗЭ и тория в раствор при $t : ж = 1 : (9 \div 12)$. Выщелачивание ведут охлажденной ($\leq 15^\circ\text{C}$) водой так, чтобы к концу процесса температура не превышала 20–25°С, так как растворимость сульфатов РЗЭ сильно понижается с повышением температуры. В раствор переходят РЗЭ, торий, фосфорная кислота, избыточная серная кислота, примеси титана, железо, а также мезоторий. Для выделения последнего в раствор добавляют хлористый барий, образующийся осадок BaSO_4 является носителем для соосаждения мезотория. В нерастворившемся остатке содержатся диоксид кремния, циркон, рутил, часть ильменита и непрореагировавший монацит.

Наиболее сложной задачей является переработка получаемых при вскрытии монацита химических полупродуктов с целью выделения РЗЭ и тория и их разделения, основанного на следующем:

¹⁹ Брил К. Дж. // Успехи в химии и технологии редкоземельных элементов.

²⁰ Смирнов Ю. В., Ефимова З. И. // Атомная техника за рубежом.

- 1) различии гидролитических свойств тория и РЗЭ;
- 2) различии растворимости некоторых их солей;
- 3) способности их к экстракции и сорбции.

В промышленной практике широко распространен способ ступенчатой нейтрализации растворов с осаждением фосфатов тория и РЗЭ²¹. Малорастворимый пирофосфат тория выпадает из сернокислых растворов при $\text{pH} = 1,0$, в то время как фосфаты РЗЭ осаждаются при $\text{pH} \sim 2,3$. Нейтрализацию ведут разбавленным раствором аммиака до $\text{pH} = 1,0$ при нагревании раствора до кипения. При этом $\sim 99\%$ Th выделяется в виде ThP_2O_7 вместе с 5–8% РЗЭ (по отношению к их содержанию в растворе), выпадающих в виде двойных сульфатов РЗЭ и аммония. Для уменьшения соосаждения РЗЭ раствор рекомендуют предварительно разбавлять до концентрации не более 2 г/л Ln_2O_3 . После отделения осадка фосфата тория раствор нейтрализуют аммиаком до $\text{pH} = 2,3$. При этом большая часть РЗЭ осаждается в виде кислых фосфатов $\text{Ln}_2(\text{HPO}_4)_3$. Осадок направляют на получение чистых соединений РЗЭ. Фильтрат, в котором содержится некоторое количество РЗЭ и уран, нейтрализуют аммиаком до $\text{pH} = 6,0$ для осаждения диураната аммония. Недостаток способа — наличие РЗЭ во всех трех фракциях, что затрудняет их выделение.

Широко используют также технологическую схему, основанную на выделении РЗЭ в виде осадка двойных сульфатов с натрием. К раствору добавляют сульфат натрия в количестве 50–55% от массы монацита. Полученный осадок двойных сульфатов РЗЭ в основном цериевой подгруппы, содержащий $\sim 50\%$ тория от исходного количества, обрабатывают раствором едкого натрия при нагревании. Образующиеся при этом гидроксиды сушат на воздухе при 120°C для окисления церия до Ce^{4+} и далее растворяют в азотной кислоте с последующим отделением тория вместе с четырехвалентным церием от других РЗЭ.

Раствор после отделения осадка двойных сульфатов содержит торий и РЗЭ в основном иттриевой подгруппы. Из него осаждают оксалаты, представляющие собой 90%-ный концентрат тория.

Основной недостаток метода — размазывание тория по фракциям. Более четко РЗЭ от тория можно отделить в виде двойных сульфатов РЗЭ и аммония $\text{NH}_4[\text{Ln}(\text{SO}_4)_2]$, нейтрализуя аммиаком разбавленные растворы сульфатов до $\text{pH} = 0,6$. Полученный таким путем осадок содержит 60–70% РЗЭ и 3–5% Th от их количества в исходном растворе. Из раствора, обогащенного торием, при дальнейшей нейтрализации до $\text{pH} = 1,8$ выделяют концентрат, в котором отношение тория к РЗЭ составляет 4 : 1.

Представляет интерес разработанная в Эймской лаборатории (США) технологическая схема переработки монацитового концентрата, в которой используют совместное осаждение тория и РЗЭ щавелевой кислотой из сернофосфорнокислого раствора для отделения указанных элементов от фосфора²².

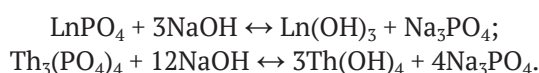
²¹ Одсли А., Линд Р., Ингенд П. // Извлечение и очистка редких металлов. М. : Атомиздат, 1960. С. 428–465.

²² Смирнов Ю. В., Ефимова З. И. // Атомная техника за рубежом.

Сульфатный раствор разбавляют до концентрации РЗЭ 15 г/л и нейтрализуют аммиаком до pH ~1,5. Затем РЗЭ и торий осаждают 10%-ным раствором щавелевой кислоты, а уран извлекают из фильтрата ионообменным способом с применением сильноосновных анионитов. Оксалаты переводят в гидроксиды, а раствор оксалата натрия возвращают в оборот (потери щавелевой кислоты 15%).

Гидроксиды прокаливают для удаления избытка щавелевой кислоты, а оксиды растворяют в 8 М HNO₃. Торий от РЗЭ отделяют экстракцией трибутилфосфатом. Недостатком указанной технологической схемы является большой расход дорогостоящей щавелевой кислоты.

Щелочной метод вскрытия монацита. В основе процесса лежат реакции взаимодействия фосфатов с раствором едкого натра:



При обработке монацита раствором едкого натра при нагревании можно почти количественно перевести в раствор фосфорную кислоту в виде фосфата натрия, а редкие земли и торий получить в виде гидроксидов, легко растворимых в минеральных кислотах. Для успешного проведения процесса необходим высококачественный тонкоизмельченный монацитовый концентрат ($\geq 98\%$)²⁵.

По схеме, используемой в США²⁴, монацитовый концентрат обрабатывают при непрерывном перемешивании 45%-ным раствором NaOH при 140°С в течение 3 ч. Используют трехкратный избыток NaOH по отношению к теоретически необходимому количеству. Процесс проводят в реакторах из коррозионностойкой стали. Вскрытие монацита достигает 96,5%. Повышение температуры разложения до 200°С приводит к практически полному вскрытию, но получаемые при этом осадки гидроксидов труднее растворяются в кислоте, что связано с их частичной дегидратацией. В этом варианте проведения процесса расходуется большое количество едкого натра.

На практике используют также метод разложения монацита 60–70%-ным раствором NaOH при 140–150°С в течение 3–4 ч или при 170°С под давлением в автоклавах, изготовленных из коррозионностойкой стали²⁵. В этом случае избыток NaOH составляет 100–200% от стехиометрического количества.

Оптимальные условия щелочного разложения монацита²⁶ достигаются при разложении монацита в две стадии в обогреваемых шаровых мельницах при 130°С, в данном случае удается значительно сократить расход едкого натра (до 150% от теоретического) и интенсифицировать процесс. В этом варианте

²⁵ Брилл К. Дж. // Успехи в химии и технологии редкоземельных элементов.

²⁴ Смирнов Ю. В., Ефимова З. И. // Атомная техника за рубежом.

²⁵ Costa-Ribeiro C. Radiobiological aspects and radiation levels associated with the milling of monazite sand / C. Costa-Ribeiro, M. A. Barcinski, N. Figueiredo, E. Penna-Franca, N. Lobao // Health Physics. 1975. Vol. 28. P. 225–231.

²⁶ Каплан Г. Е. Торий, его сырьевые ресурсы, химия и технология; Меерсон Г. А., Ли Ман Хек // Изв. АН СССР. Металлы. 1967. № 1. С. 4.

измельчение и разложение совмещают и тонкое измельчение концентрата становится излишним. При этом вскрытие концентрата составляет >99 %.

Продукт разложения монацита разбавляют до содержания 30 % NaOH водой или промывками с последующих операций. Во избежание кристаллизации фосфата натрия пульпу нагревают до 100–110°С и после выдержки при этой температуре в течение 1 ч (для получения легко фильтруемых осадков) фильтруют на вакуум-фильтрах или фильтр-прессах. Фильтрат, содержащий Na_3PO_4 и избыточный NaOH, упаривают и затем из него кристаллизуют тринатрийфосфат $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ — побочный продукт, находящийся в широком сбыте.

Маточный раствор после отделения фосфата натрия вновь направляют в процесс разложения монацита. При этом около 50 % NaOH возвращается в производство. Всю щелочь возвращать нецелесообразно из-за накопления в ней примесей главным образом кремниевой кислоты.

Осадок гидроксидов РЗЭ и тория тщательно промывают водой (до концентрации $\text{P}_2\text{O}_5 < 0,4\%$) и обрабатывают минеральной кислотой. На практике чаще всего используют соляную кислоту, серную кислоту применяют реже из-за низкой растворимости сульфатов РЗЭ и необходимости значительного увеличения объема растворов; азотную кислоту, хотя она и представляется самой удобной для последующей экстракционной очистки тория и РЗЭ трибутилфосфатом, не используют из-за неполного перехода в раствор РЗЭ и тория.

В производстве в основном применяют два варианта солянокислого растворения гидроксидов. По первому из них²⁷ смесь гидроксидов обрабатывают при 70–80°С соляной кислотой до pH от 3,5 до 4,0, чтобы перевести в раствор РЗЭ. После фильтрации на фильтр-прессах для отделения сырого гидроксида тория получают раствор (концентрация ~ 300 г / оксидов РЗЭ), практически не содержащий тория и фосфатов, который можно использовать в виде смеси хлоридов (после упаривания) или осадить в виде карбонатов или гидроксидов. Сырой гидроксид тория растворяют в избытке HCl, а затем из раствора осаждают торий 50%-ной H_2SO_4 в виде сульфата. Маточный раствор, содержащий оставшиеся РЗЭ и торий, а также уран, обрабатывают NaF и HF для извлечения этих элементов.

По второму варианту, осуществляемому в США и Бразилии²⁸, осадок гидроксидов растворяют полностью в концентрированной HCl, взятой с избытком 25%. Солянокислый раствор разбавляют и нейтрализуют до pH = 5,8 щелочным раствором, получающимся после кристаллизации тринатрийфосфата. В образующийся осадок извлекается 99,7% гидроксида тория. После промывки осадок содержит 80–85% тория по отношению к сумме тория и РЗЭ. Совместно с торием осаждается большая часть урана (> 99%) и ~3% РЗЭ, содержащихся в растворе. РЗЭ выделяют из раствора дальнейшей нейтрализацией.

²⁷ Брил К. Дж. // Успехи в химии и технологии редкоземельных элементов; Смирнов Ю. В., Ефимова З. И. // Атомная техника за рубежом.

²⁸ Costa-Ribeiro C. Radiobiological aspects...

Высушенный осадок гидроксидов имеет состав: РЗЭ 73%; Th 0,05%; U 0,005%; Fe 0,02%; Si 0,4%; P 0,1%; Cl 7,9%. Осадок гидроксида тория, загрязненный железом, титаном и другими примесями, растворяют в азотной кислоте. Из раствора экстракцией трибутилфосфатом (ТБФ) извлекают торий и уран, из рафината — РЗЭ.

Предложены и другие способы выделения тория и РЗЭ из продукта вскрытия монацита щелочным методом: обработка соляной кислотой после предварительного окисления церия кислородом воздуха или хлором; обработка раствором карбоната и бикарбоната аммония в автоклаве для перевода тория и урана в раствор в виде карбонатных комплексов²⁹. Оптимальные условия процесса: температура вскрытия 150–175°С, температура выщелачивания 70–80°С, продолжительность процесса 1–2 ч, расход карбоната аммония 250% от теоретического. При этом достигается высокое извлечение тория и урана в раствор (97–98%).

При сопоставлении серноокислотного и щелочного методов вскрытия можно отметить следующее. Для серноокислотного метода пригодны более разнообразные монацитовые руды. Этот метод более экономичен и универсален и не требует значительного измельчения концентрата. Преимущество щелочного метода состоит в отделении фосфора уже на первой стадии процесса в виде полезного побочного продукта — тринатрийфосфата. Оба метода нашли широкое практическое использование, однако, когда целью производства является получение товарных редкоземельных продуктов, обычно отдают предпочтение вскрытию щелочным методом, так как он обеспечивает получение чистых редкоземельных концентратов на ранней стадии процесса.

Переработка бастнезита

Бастнезит — один из основных источников получения РЗЭ цериевой подгруппы и европия. Промышленные месторождения бастнезита имеются в США, Швеции и других странах. Богатейшим признано месторождение Маунтин-Пасс, штат Калифорния (США). Залежи содержат около 10% бастнезита, ассоциированного с баритом, кальцитом, плавиковым шпатом и кварцем. Фирма «Молибденум Корпорэйшн Америка» выпускает два вида бастнезитового концентрата, содержащего соответственно 60 и 70% суммы оксидов РЗЭ, а также 90%-ный концентрат РЗЭ³⁰.

Процесс обогащения бастнезита включает следующие основные этапы³¹.

Руду дробят сначала в щековой, затем в конической дробилке, измельчают в стержневых и шаровых мельницах и рассеивают в классификаторах Дорра. Измельченную бастнезитовую руду подвергают горячей пенной флотации

²⁹ Зеликман А. Н., Али Мухамед Абдель Рахим // Автоклавные процессы в цветной металлургии. М. : ЦИИИЦМ, 1966. С. 171–185.

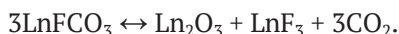
³⁰ Cannon J. G. // Engineering and Mining Journal. 1977. Vol. 178, No. 3. P. 183–188.

³¹ Costa-Ribeiro C. Radiobiological aspects...

с помощью ряда реагентов — эмерсола 300 (собиратель на основе нафтенной кислоты), орзана А (линггин — сульфат аммония — депрессор карбонатов) и гидросиликата. При этом барит, кальцит и кварц уходят в хвосты, а бастнезит получают в виде 35%-ного концентрата. Путем последующих перераспределений содержание РЗЭ в концентрате доводят до 60–63%.

Полученный концентрат выщелачивают 10%-ной HCl, кальцитовые включения пустой породы растворяются, после сгущения и фильтрации получают концентрат, содержащий 72 % суммы оксидов РЗЭ. В результате сушки и обжига этого продукта (при этом удаляется содержащаяся в нем примесь полевого шпата) получают 90%-ный концентрат РЗЭ. Однако извлечение в этот продукт не превышает 75 %.

Более эффективным является процесс извлечения РЗЭ из бастнезита³², когда измельченную руду, содержащую оксидов РЗЭ 10 %, кальцита 25–35 %, кварца 15–20 %, барита 30–40 %, прокаливают при 800–900°С. Разложение бастнезита происходит по реакции:



Далее огарок обрабатывают 57%-ной HNO₃ при т : ж = 1 : 3. Образующийся шлам разбавляют на 30–40 % водой во избежание выпадения в осадок двойных нитратов РЗЭ и кальция. Нерастворимый осадок, содержащий барит и кремнезем, отфильтровывают и извлекают РЗЭ из фильтрата противоточной экстракцией трибутилфосфатом на четырех ступенях при орошении о : в = 1 : 2.

Рафинад обрабатывают 96%-ной H₂SO₄; дистилляцией регенерируют ~80 % HNO₃. Извлечение РЗЭ по этой схеме превышает 98 %.

Разработана схема переработки 60%-ного бастнезитового концентрата, обогащенного флотационным методом. Обогащенный концентрат имеет состав: сумма оксидов РЗЭ 60,4%; CaO 9,0%; BaSO₄ 1,1%; Fe₂O₃ 0,6%; SiO₂ 1,0%; F 6,0%, потери после прокаливания 20,6 %, остальные примеси 1,3 %.

В пересчете на 100 % в этом концентрате содержится: CeO₂ 56,0%; La₂O₃ 28,6%; Nd₂O₃ 10,5%; Pr₆O₁₁ 4,1%; Sm₂O₃ 0,6%; Gd₂O₃ 0,2%; Eu₂O₃ 0,11 %.

Обогащенный концентрат смешивают с концентрированной серной кислотой при отношении т : ж = 1,0 : 1,3. Смесь подогревают до 100°С и выдерживают при этой температуре до полного удаления фтора. Получающиеся сухие гранулы сульфата обжигают при 650–750°С. При этом большинство компонентов руды переходит в нерастворимые в воде соединения, в то время как сульфаты РЗЭ полностью переходят в раствор при выщелачивании огарка холодной водой. После отделения нерастворившегося осадка примесей в раствор вводят кипящую 50%-ную щелочь. Осадок гидроксидов чистых РЗЭ отфильтровывают.

Обогащенный 60%-ный концентрат является также исходным материалом для выделения европия и других РЗЭ.

Измельченный концентрат прокаливают для превращения части РЗЭ в оксиды и окисления церия до четырехвалентного состояния. Прокаленный

³² Брил К. Дж. // Успехи в химии и технологии редкоземельных элементов.

концентрат обрабатывают 30%-ной HCl для перевода трехвалентных РЗЭ в раствор. Далее кислую пульпу пропускают через противоточную систему сгустителей. Твердую фракцию, содержащую до 55–60% Се в виде оксида и фторида, направляют на самостоятельный передел для получения церия.

Выделение концентратов РЗЭ при переработке апатита

Апатиты Кольского полуострова являются основным сырьем для производства фосфорных удобрений. Апатиты $\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$ — богатое комплексное сырье, содержащее наряду с фосфором кальций, фтор, РЗЭ, стронций, титан и др. Содержание РЗЭ в апатите находится в пределах 0,5–4,9% (в среднем 0,8–1,0%)³³. Среди РЗЭ преобладают элементы цериевой подгруппы, содержание иттриевых РЗЭ ~10%. Следует отметить высокое содержание европия — до 0,5%. Учитывая большие запасы и масштабы переработки апатита, последний можно рассматривать как один из перспективных источников редкоземельного сырья.

Как известно, в настоящее время преобладающую массу апатита перерабатывают в простой суперфосфат сернокислотным способом. При этом основное количество РЗЭ переходит в удобрения, и попутно их практически не извлекают. Несколько иначе решается вопрос при производстве из апатита концентрированных удобрений и так называемой экстракционной фосфорной кислоты. При разложении измельченного апатитового концентрата серной кислотой и циркулирующей фосфорной кислотой в вытяжку (фосфорную кислоту) переходит до 20–40% РЗЭ, остальная их часть (60–80%) остается в твердой фазе, изоморфно замещая кальций в кристаллической решетке гипса.

Из фосфорнокислого раствора, содержащего 0,03–0,14% РЗЭ, их выделяют раствором аммиака, известковым молоком или мелом после предварительного обесфторирования. При этом практически полностью нейтрализуется свободная серная кислота и на 70–90% первый ион водорода фосфорной кислоты. Осадок фосфатов РЗЭ отделяют фильтрованием и промывают декантацией. Извлечение РЗЭ в осадок фосфатов составляет 50–80% от их концентрации в фосфорнокислом растворе, содержание РЗЭ в осадке 6–20%.

Значительно более сложная задача — извлечение РЗЭ из фосфогипса, в котором их содержится ~0,3%. Для разложения фосфогипса применяют серную кислоту и карбонат аммония³⁴. В последнем случае получают концентрат РЗЭ, содержащий 5,6% Ln_2O_3 , с высоким выходом. В общем при разложении апатита серной кислотой с получением экстракционной фосфорной кислоты степень извлечения РЗЭ не превышает 40%.

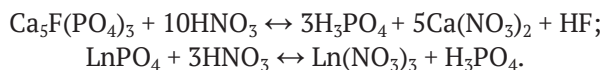
Более рационально извлекать РЗЭ, разлагая апатит азотной кислотой. Преимуществом этого процесса является одновременное получение фосфорных

³³ Коган Б. И., Скрипка И. П. // Редкие элементы. Сырье и экономика. М. : ИМГРЭ, 1973. Вып. 8. С. 3–57.

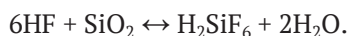
³⁴ Андрианов А. М., Русин Н. Ф., Дейнека Г. Ф. и др. // ЖПХ. 1978. Вып. 7, т. 51. С. 1441–1442.

и азотных удобрений, а также комплексное использование веществ, входящих в состав апатита, в том числе РЗЭ³⁵.

В основе различных вариантов процесса переработки апатита азотной кислотой лежат следующие реакции разложения:



РЗЭ, фтор, оксиды железа, алюминия, калия и натрия, а также частично кремнекислота переходят в раствор. Выделяющаяся плавиковая кислота взаимодействует с присутствующим всегда в растворе SiO_2 по реакции:



Это приводит к уменьшению перехода РЗЭ в раствор из-за возможного образования плохо растворимых фторидов. В связи с этим в раствор вводят NaNO_3 или Na_2CO_3 , осаждающие ионы фтора на 60–70% в виде малорастворимого кремнефторида натрия:



Разработано несколько технологических схем азотнокислой переработки апатита с выделением РЗЭ. По одной из них апатитовый концентрат разлагают 55,5%-ной HNO_3 и добавляют 17%-ный раствор NaNO_3 для осаждения фосфора в виде Na_2SiF_6 . Жидкую фазу, состоящую из ионов кальция, РЗЭ, фосфорной и азотной кислот, отделяют декантацией из твердой фазы. Из кислого раствора после частичной нейтрализации раствором аммиака до pH порядка 2,0–2,5 выделяют фосфаты РЗЭ, которые отделяют от раствора декантацией. Раствор направляют для дальнейшей переработки на удобрения, а осадок фосфатов РЗЭ фильтруют и промывают. В полученном таким образом концентрате содержится около 25% суммы оксидов РЗЭ. Выход РЗЭ составляет 65–70% от содержания их в апатитовом концентрате. Выделение осадка фосфатов РЗЭ из кислого раствора возможно также нейтрализацией суспензией CaCO_3 , известковым молоком или газообразным аммиаком³⁶.

Сущность схемы заключается в связывании фтора в соединение K_2SiF_6 , растворимость которого в шесть раз меньше, чем Na_2SiF_6 . Чтобы устранить образование в этом случае двойной соли $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{KNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, препятствующей процессу удаления фтора, рекомендуется до введения KNO_3 вымораживанием удалять соль $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. По этой схеме (рис. 54) апатитовый концентрат разлагают 49%-ной HNO_3 . Из необесфторенной вытяжки фосфорной кислоты при сильном охлаждении выделяется нитрат кальция в виде четко выраженных кристаллов $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, которые отделяют на центрифуге, после чего проводят обесфторивание вытяжки с применением KNO_3 (удаляется 92–95% F).

³⁵ Вольфович С. И., Марголис Ф. Г., Поляков Н. Н. // Химическая промышленность. 1969. № 1. С. 34–41.

³⁶ Методы разделения редкоземельных металлов / под ред. В. Е. Плущева, Л. Н. Комиссаровой. М. : Изд-во иностр. лит., 1961.

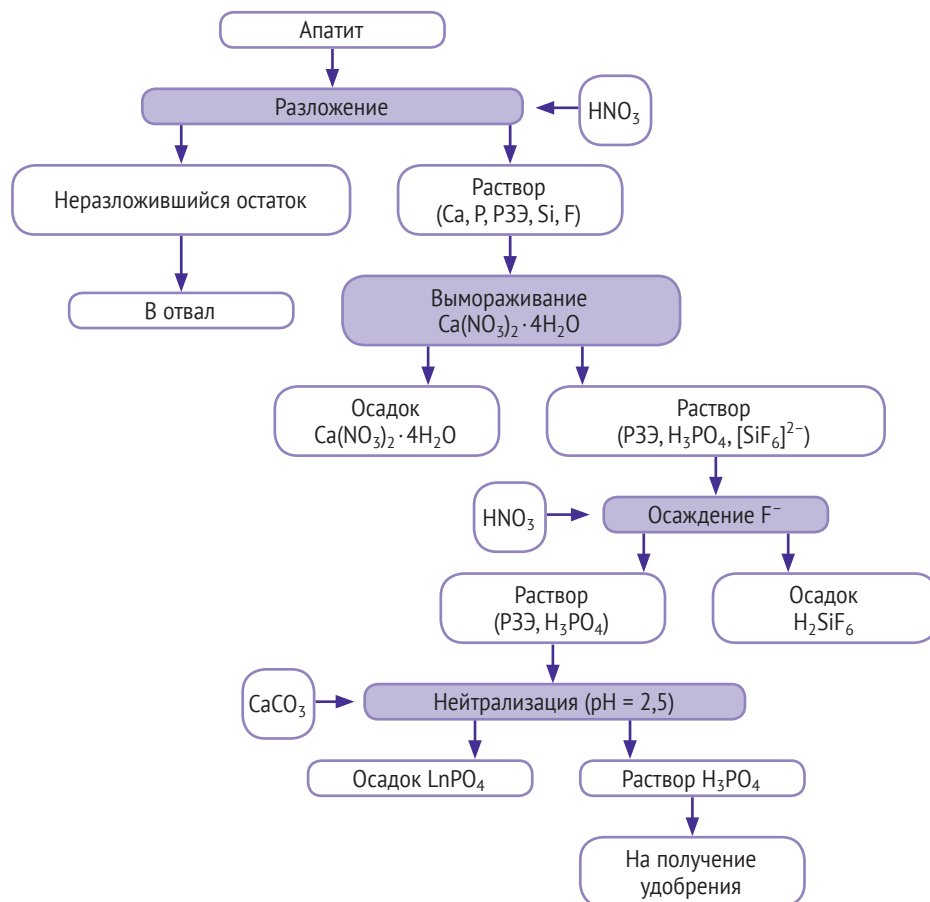


Рис. 54. Принципиальная схема переработки апатита с извлечением PЗЭ

Последующая нейтрализация раствора суспензией измельченного CaCO_3 дает хорошо фильтрующиеся фосфаты PЗЭ. Технический продукт, предварительно многократно промытый, имеет следующий состав: Ln_2O_3 25–30%; P_2O_5 30%; SiO_2 10%; $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 5–8%; Ca 0,5%; Fe_2O_3 3%; F⁻ 1,5%; H_2O 5–10%. Извлечение PЗЭ в этот продукт составляет 70–80%.

Очистка фосфатного редкоземельного концентрата от фосфора с получением чистых оксидов или карбонатов PЗЭ является одной из основных стадий процесса извлечения PЗЭ. Наиболее известный химический метод очистки концентрата — оксалатный, предусматривающий растворение фосфатного концентрата в азотной или соляной кислоте и последующее разделение PЗЭ в виде оксалатов³⁷.

³⁷ Методы разделения редкоземельных металлов...

Метод обработки фосфатного концентрата раствором едкого натра дает худшие результаты по очистке от фосфора по сравнению с описанным выше и требует многократного повторения операций фильтрования и промывки осадков.

Применение жидкостной экстракции для извлечения и очистки РЗЭ из нитратно-фосфатных растворов позволяет повысить степень очистки РЗЭ от примесей, увеличить их выход при значительно меньшем расходе реагентов, чем при химических методах. Экстракцию РЗЭ из нитратнофосфатных растворов, полученных после азотнокислой переработки апатитов, проводили 100%-ным ТБФ³⁸. Растворы содержали H_3PO_4 150–200 г/л, HNO_3 150–300 г/л, Ln_2O_3 5–6 г/л, а также $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, H_2SiF_6 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ и другие примеси. Высокая концентрация HNO_3 необходима для того, чтобы перевести в раствор концентрат фосфатов РЗЭ. Учитывая, что коэффициент распределения РЗЭ значительно увеличивается при снижении концентрации азотной кислоты, раствор предварительно нейтрализовали аммиаком до концентрации 50–70 г/л.

При изучении процесса было показано, что повышение концентрации NH_4NO_3 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, являющихся высаливателями, положительно сказывается на экстракции РЗЭ. Что касается ортофосфорной кислоты, то в растворах с высокой концентрацией нитратов даже при большом ее содержании не очень сильно снижается коэффициент распределения РЗЭ. Таким образом, при экстракции РЗЭ из нитратно-фосфатных растворов 100%-ным ТБФ достигается хорошее извлечение РЗЭ в органическую фазу. При этом фосфат-ионы хорошо экстрагируются ТБФ, по-видимому, в виде комплекса ТБФ с ортофосфорной кислотой. Это осложняет процесс реэкстракции РЗЭ из органической фазы, так как фосфат-ионы переходят в реэкстракт, из которого выпадают фосфаты РЗЭ и кальция. Этого можно избежать, если промывать органическую фазу раствором нитрата аммония³⁹. В этом случае органическая фаза полностью очищается от фосфора, а промывной раствор, в который перешел весь фосфор и ~40% РЗЭ (от содержания их в органической фазе до промывки), используют на стадии растворения фосфатного концентрата. Полученный реэкстракт направляют на упарку для экстракционного разделения РЗЭ или из него осаждают гидроксиды или карбонаты РЗЭ.

Если же не проводить промывку органической фазы, то при реэкстракции РЗЭ при $\text{pH} = 3$ выпадает осадок фосфатов РЗЭ, содержащий 92–95% LnPO_4 , который используют для полировки стекла⁴⁰. Фосфаты РЗЭ могут быть переведены во фториды или оксиды (после обработки щавелевой кислотой и прокалки).

Для экстракции РЗЭ из нитратно-фосфатных растворов предложены более эффективные экстрагенты, в частности фосфонаты⁴¹. При использовании диизоамилметилфосфоната (ДАМФ) и диизооктилметилфосфоната коэффициенты распределения РЗЭ в 2–3 раза выше, чем при экстракции ТБФ.

³⁸ Голуб А. М., Молярчук И. Ф., Олевинский М. И. // ЖПХ. 1968. Т. 41, № 12. С. 2757–2759.

³⁹ Моисеев С. Д., Семенов В. А., Шелехова Г. Л. // Химическая промышленность. 1981. № 8. С. 472–475.

⁴⁰ Мулярчук И. Ф., Игнатенко П. А., Кирсенко В. Н., Золотарева Р. С. // Химическая технология. 1978. № 2. С. 12–14.

⁴¹ Исследования в области разделения редкоземельных элементов. М. : Металлургия, 1972. (Науч. тр. Гиредмета ; т. 45).