

(12) МЕЖДУНАРОДНАЯ ЗАЯВКА, ОПУБЛИКОВАННАЯ В СООТВЕТСТВИИ С
ДОГОВОРом О ПАТЕНТНОЙ КООПЕРАЦИИ (РСТ)

(19) Всемирная Организация
Интеллектуальной Собственности
Международное бюро



(10) Номер международной публикации
WO 2013/100823 A2

(43) Дата международной публикации
04 июля 2013 (04.07.2013)

WIPO IPCT

- (51) Международная патентная классификация :
Неклассифицировано
- (21) Номер международной заявки : PCT/RU2012/001 123
- (22) Дата международной подачи :
27 декабря 2012 (27.12.2012)
- (25) Язык подачи : Русский
- (26) Язык публикации : Русский
- (30) Данные о приоритете :
201 11535 12 27 декабря 2011 (27.12.2011) RU
- (71) Заявитель (для всех указанных государств, кроме US):
ОБЩЕСТВО С ОГРАНИЧЕННОЙ
ОТВЕТСТВЕННОСТЬЮ "ЛАБОРАТОРИЯ
ИННОВАЦИОННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ" (ОВ-
SCHESTVO S OGRANICHENNOI OTVETSTVEN-
NOSTJU "LABORATORIA INNOVATIONNYKH
TEKHNOLOGIJ") [RU/RU]; ул. Пионерская, 10,
Юбилейный, Московская обл., 141090, Jubileiny (RU).
- (72) Изобретатели ; и
- (71) Заявители (только для US): АБРАМОВ, Алексей
Михайлович (ABRAMOV, Alexei Mikhailovich)
[RU/RU]; ул. Пионерская, 3-23, Юбилейный,
Московская обл., 141090, Jubileiny (RU). ГАЛИЕВА,
Жанетта Николаевна (GALIEVA, Zhanetta
Nikolaevna) [RU/BY]; ул. Тимошенко, 10-104, Минск,
Minsk (BY). ГАЛИЕВ, Рахимьян Сафуанович
(GALIEV, Rakhimyan Safuanovich) [BY/BY]; ул.
Лобанка, 88-149, Минск, Minsk (BY). САБИНИНА,
Оксана Рахимьяновна (SABININA, Oxana Rakhimyo-
anovna) [RU/RU]; ул. Шараповская, 2/1-121, Мытищи,
Московская обл., 141002, Mytischki (RU). СОБОЛЬ,
Юрий Борисович (SOBOL, Jury Borisovich) [RU/RU];
ул. Пионерская, 3-22, Юбилейный, Московская обл.,
141090, Jubileiny (RU).
- (74) Агент : ХОРОШКЕЕВ, Владимир Александрович
(HOROSHKEYEV, Vladimir Alexandre vich); а/я 18,
Москва, 121248, Moscow (RU).
- (81) Указанные государства (если не указано иначе, для
каждого вида национальной охраны): AE, AG, AL, AM,
AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY,
BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,
DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP,
KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD,
ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI,
NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU,
RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ,
TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA,
ZM, ZW.
- (84) Указанные государства (если не указано иначе, для
каждого вида региональной охраны): ARIPO (BW, GH,
GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ,
UG, ZM, ZW), евразийский (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU,
TJ, TM), европейский патент (AL, AT, BE, BG, CH, CY,
CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT,
LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE,
SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA,
GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[продолжение на следующей странице]

(54) Title: METHOD FOR EXTRACTING RARE EARTH METALS FROM PHOSPHOGYPSUM

(54) Название изобретения : СПОСОБ ИЗВЛЕЧЕНИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ ФОСФОГИПСА

(57) Abstract: The invention relates to the field of recycling industrial waste and to the field of environmental protection and can be used in the chemical industry, in the production of building materials, and also in other production areas associated with the use of a gypsum binder and rare earth metals. The essence of the invention consists in that phosphogypsum is processed with a sulphuric acid solution, the solid phosphogypsum phase is separated from the solution, insoluble compounds of rare earth metals are precipitated from the resulting solution by the introduction of oxalic acid or soluble salts thereof in a stoichiometric amount of 250-300 mol% based on rare earth metals in solution, with the sulphuric acid solution being neutralized to a pH value of 1.0-2.5, after which the oxalate residue is separated from the parent solution, and is rinsed, dried and calcined. After separation from the sulphuric acid solution, the solid phosphogypsum phase is rinsed with water, and at least some of the rinsing water together with residual sulphuric acid washed out of the phosphogypsum is returned for processing the following batch of phosphogypsum.

(57) Реферат : Изобретение относится к области утилизации отходов производства и охраны окружающей среды и может быть использовано в химической промышленности, в производстве строительных материалов, а также в других отраслях производства, связанных с применением гипсового вяжущего и редкоземельных металлов. Сущность изобретения состоит в том, что обрабатывают фосфогипс раствором серной кислоты, отделяют твердую фазу фосфогипса от раствора, осаждают из полученного раствора нерастворимые соединения редкоземельных металлов введением щавелевой кислоты или ее растворимых солей в количестве 250-300% (моль %) от стехиометрии на РЗМ в растворе при нейтрализации раствора серной кислоты до значения pH=1,0-2,5, после чего осадок оксалатов отделяют от маточного раствора, промывают, сушат и прокалывают. Твердую фазу фосфогипса после отделения от раствора серной кислоты промывают водой и, по крайней мере, часть промывной воды с отмытой из фосфогипса остаточной серной кислотой возвращают на обработку следующей загрузки фосфогипса.



WO 2013/100823 A2

Опубликована :

- без отчёта о международном поиске и с повторной публикацией по получении отчёта (правило 48.2(g))

СПОСОБ ИЗВЛЕЧЕНИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ ФОСФОГИПСА

5 Изобретение относится к области утилизации отходов производства и охраны окружающей среды и может быть использовано в химической промышленности, в производстве строительных материалов, а также в других отраслях производства, связанных с применением гипсового вяжущего и редкоземельных элементов.

10 В современной промышленности получения редкоземельных металлов (РЗМ) более 60% затрат падает на добычу руды и её обогащение, поэтому перспективно использовать техногенное сырьё, где редкоземельные металлы извлекаются попутно. Таким сырьём является фосфогипс, который получается при сернокислотной переработке апатитового концентрата для получения минеральных удобрений. Ежегодно перерабатывается свыше 3 млн. т апатитового концентрата, содержащего около 0,5% РЗМ в пересчете на оксиды.

15 Известен способ извлечения РЗМ из фосфогипса, включающий обработку фосфогипса раствором серной кислоты, фильтрацию и выщеление из полученного раствора суммы РЗМ [1].

20 По известному способу фосфогипс обрабатывают 2N раствором серной кислоты при соотношении Т:Ж = 1:3 в течение 1 ч, раствор фильтруют. В результате трехстадийной обработки получают раствор с концентрацией 1,75 г/л РЗМ, из которого РЗМ выделяют сорбцией на ионообменнике КМДФ (размер зерна 1 - 0,5 мм, 83%) при отношении объем раствора : масса ионита = 10 мл/г в течение 4 ч. Степень извлечения РЗМ из раствора не превышает 71%.

25 Недостатками способа являются низкая степень извлечения РЗМ из сернокислого раствора после обработки фосфогипса, высокая стоимость ионообменника, длительность процесса и большие материальные потоки, что не позволяет рекомендовать его для промышленного использования. Кроме того, наличие примесей активного кремния в сернокислом фильтрате от промывки фосфогипса приводит к быстрому забиванию пор сорбента и частой его замене.

30 Известен способ извлечения РЗМ из фосфогипса [2], включающий обработку его раствором серной кислоты с извлечением РЗМ в раствор, отделение нерастворимого остатка гипса, повышение степени пересыщения раствора по редкоземельным металлам для кристаллизации концентрата редкоземельных металлов, отделение концентрата от маточного раствора и переработку концентрата. Обработку фосфогипса ведут раствором 35 серной кислоты с концентрацией 22 - 30 масс. % при $J \div T = 1,8 - 2,2$ и

продолжительности 20-30 минут для исключения спонтанной кристаллизации концентрата РЗМ из раствора до отделения нерастворимого остатка. Повышение степени пересыщения раствора достигают обеспечением содержания натрия в растворе 0,4-1,2 г/л.

Недостатками известного способа являются использование высокой концентрации 5 кислоты при ее значительном объеме, большое число основных технологических операций при недостаточно полной степени извлечения РЗМ и общей сложности способа.

Известен способ извлечения РЗМ из фосфогипса путем выщелачивания серно-кислыми растворами с последующей нейтрализацией смесью газообразного аммиака с 10 воздухом с выделением фосфатов РЗМ [3]. По данному способу переработки обеспечивается извлечение РЗМ в количестве всего лишь 15%. При этом выщеленный черновой концентрат фосфатов содержит не более 70% РЗМ, значительное количество примесей фторидов и фосфатов кальция, оксида кремния и др., что затрудняет дальнейшую его переработку с получением РЗМ товарной чистоты.

Известен также способ извлечения РЗМ из фосфогипса [4], по которому фосфогипс 15 обрабатывают 2N раствором серной кислоты, затем фильтруют. В полученный раствор вводят фтористоводородную кислоту до концентрации 2 - 5 г/л HF при 30 - 85°C и выдерживают в течение 0,5 - 1,5 ч. Осадок фторидов РЗМ отделяют фильтрацией. Маточный раствор после отделения осадка фторидов РЗМ может быть использован в качестве раствора серной кислоты для обработки фосфогипса. По известному способу 20 степень извлечения РЗМ из раствора в конечный продукт до 70% при получении концентрата с содержанием РЗМ до 42,0 - 42,5%.

Основной недостаток способа — получение мелкодисперсного плохо сгущаемого и 25 фильтруемого низкачественного концентрата фторидов РЗМ, что затрудняет его переработку до продукта товарной чистоты и приводит к значительным капитальным и эксплуатационным затратам. Кроме того, используемый для осаждения РЗМ реагент - фтористоводородная кислота является относительно дорогим реагентом и по токсическим свойствам относится к первому классу опасности. Использование маточного 30 раствора после отделения осадка фторидов в качестве раствора серной кислоты для обработки фосфогипса также ограничено из-за накопления в нем фторидов, фосфатов и др. примесей, способствующих снижению степени извлечения РЗМ в раствор. То есть, что часть раствора серной кислоты необходимо выводить из процесса отмывки фосфогипса от РЗМ и утилизировать.

Предлагаемое изобретение позволяет повысить качество получаемого концентрата РЗМ и снизить затраты на его получение.

Согласно изобретению способ извлечения РЗМ из фосфогипса включает стадии обработки фосфогипса раствором серной кислоты, фильтрации, введение в полученный раствор осадителя, выдержку пульпы в течение 0,5 - 1,5 ч с последующим выделением осадка фильтрацией, при этом РЗМ выщеляют из раствора от обработки фосфогипса
5 введением щавелевой кислоты или ее растворимых солей в количестве 250-300% (моль.) от стехиометрии на РЗМ в растворе при нейтрализации раствора серной кислоты до значения $pH = 1,0 - 2,5$, после чего осадок оксалатов отделяют от маточного раствора фильтрацией, промывают, сушат и прокаливают.

Применение в качестве реагента -осадителя щавелевой кислоты или ее растворимых
10 солей в количестве 250-300% от стехиометрии на РЗМ при нейтрализации раствора серной кислоты до значения $pH = 1,0 - 2,5$ позволяет выделить из сернокислотного раствора после обработки фосфогипса оксалаты редкоземельных элементов в виде хорошо сформированных кристаллических осадков, которые легко отделяются от маточных растворов сгущением и фильтрацией и после промывки, сушки и прокалки
15 содержат 95-98% окислов редкоземельных металлов (РЗО) и могут быть использованы в качестве товарной продукции либо в технологии разделения группового редкоземельного концентрата с получением индивидуальных редкоземельных элементов. Фильтрат после отделения твердой фазы - оксалатов РЗМ может быть использован для производства гипсового вяжущего.

20 Ниже приведены примеры по извлечению РЗМ из отвального фосфогипса ОАО «Гомельский химический завод» по заявляемому способу.

Пример 1. Отвальный фосфогипс Гомельского химического завода состава, в %: $F_{общ}$ - 0,30, РЗО - 0,421; $P_2O_5_{общ.}$ - 0,48; Na_2O - 0,1-0,15; K_2O - 0,06-0,08; SiO_2 - 0,35 -0,6; влага - 27,5 в количестве 2040г обрабатывали раствором серной кислоты концентрации 100г/л
25 при температуре $-20-25^{\circ}C$ и Т:Ж=1:2,5 перемешиванием механической мешалкой в химическом стакане в течение 1 часа, затем пульпу фильтровали на воронке Бюхнера через фильтр «синяя лента», промывали на фильтре водой. Фосфогипс сушили в сушильном шкафу при $120^{\circ}C$ до постоянного веса и анализировали на содержание примесей. Фильтрат собирали в химический стакан, определяли выход, содержание
30 серной кислоты, концентрацию церия, РЗМ, фтора и пятиоксида фосфора. Результаты анализа приведены в таблице 1.

Таблица 1. Состав фильтрата, полученного после обработки фосфогипса раствором серной кислоты 100г/л

Выход фильтрата, мл	Плотность фильтрата, г/см ³	Состав фильтрата, г/л				
		H ₂ SO ₄	CeO ₂	P ₂ O ₅	P ₂ O ₅	F
3248	1,074	100	0,85	1,83	0,57	0,53

Далее - 400 мл фильтрата помещали в химический стакан, добавляли 3 г щавелевой кислоты и перемешивали на магнитной мешалке при температуре 25-30°C до полного растворения, после чего водным раствором аммиака нейтрализовали раствор до pH 1,75 и продолжили перемешивание в течение 0,5 часа. Пульпу выдерживали 1 час, после чего измеряли pH и отделяли выделившийся осадок оксалатов фильтрацией на воронке Бюхнера и определяли производительность фильтрации редкоземельного концентрата (РЗК). Осадок промывали на фильтре водой, сушили при 120°C и затем прокаливали в муфельной печи при 850°C в течение 1 часа. Полученный концентрат взвешивали и анализировали на содержание основного вещества и примесей рентгено-флюоресцентным методом. Результаты эксперимента приведены в таблице 2.

Таблица 2. Состав редкоземельного концентрата (РЗК), полученного после обработки сернокислого фильтрата щавелевой кислотой с нормой расхода 300% (моль.) от стехиометрии к РЗМ в растворе.

Расход осадителя, % (моль.) к РЗЭ	Выход РЗК, г	Содержание РЗО в маточном растворе, г/л	Состав РЗК, %						
			SrO	CeO ₂	P ₂ O ₅	P ₂ O ₅	CaO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃
300	0,74	0,06	0,08	50,04	95,7	0,57	1,3	1,64	0,73

Масса отмытого и прокаленного РЗК составила 0,74г. Содержание РЗО в концентрате - 95,7%. Производительность фильтрации по пульпе составляет 0,150м³/м² в час, влажность осадка - 20%. Степень извлечения РЗО из раствора -96,7%.

Пример 2. Для определения нижней границы заявляемой области расхода осадителя брали 400 мл сернокислого фильтрата, полученного в примере 1, помещали в химический стакан, добавляли 1,5 г щавелевой кислоты (150% от стехиометрии к РЗО) и перемешивали на магнитной мешалке при температуре 25-30°C до полного растворения, после чего проводили осаждение РЗК в последовательности и режиме примера 1. Затем

повторяли опыт с нормой расхода осадителя 200%. Результаты экспериментов приведены в таблице 3.

Пример 3. Для определения верхней границы заявляемой области расхода осадителя, брали 400 мл сернокислого фильтрата, полученного в опыте 2, помещали в химический стакан, добавляли 4,0 г щавелевой кислоты (400% моль.) от стехиометрии к РЗО) и перемешивали на магнитной мешалке при температуре 25-30°C до полного растворения, после чего проводили осаждение РЗК в последовательности и по параметрам режима опыта 2. Результаты эксперимента также приведены в таблице 3.

10 Таблица 3 — Зависимость степени извлечения РЗМ и состава РЗК от нормы расхода осадителя .

Расход осадителя % (моль) к РЗМ	Выход РЗК г	Степень извлечения РЗМ из раствора, %	Содержание РЗО в маточном р-ре, г/л	Состав РЗК, %						
				SrO	CeO ₂	РЗО	P ₂ O ₅	CaO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃
300	0,74	96,7	0,06	0,08	50,04	95,7	0,57	1,3	1,64	0,73
150	0,55	74,3	0,47	0,02	-	98,7	0,26	0,3	0,71	-
250	0,72	95,3	0,18	0,08	-	96,5	0,4	1,2	1,17	0,65
400	0,78	99,8	0,002	0,39	50,74	94,01	0,42	2,2	1,68	1,25

Приведенные результаты показывают, что оптимальной нормой расхода следует считать 250-300% (моль.) осадителя - щавелевой кислоты либо ее солей к сумме РЗМ. При данной норме расхода в РЗК осаждается 95,3-96,7% РЗМ, а получаемый РЗК содержит более 95,0 % РЗО. Увеличение нормы расхода осадителя до 400% не приводит к существенному увеличению степени извлечения РЗЭ, но при этом происходит соосаждение сопутствующих примесей, что снижает качество РЗК и приводит к дополнительным затратам на его производство. Снижение расхода осадителя ниже 250% (моль.) существенно снижает степень извлечения РЗМ, что приводит к неполному их осаждению.

Пример 4. Для определения нижней границы pH осаждения РЗК, брали 400 мл сернокислого фильтрата, полученного в примере 1, помещали в химический стакан, добавляли 3,0 г щавелевой кислоты (300% (моль.) от стехиометрии к РЗО) и перемешивали на магнитной мешалке при температуре 25-30°C до полного растворения, после чего водным раствором аммиака нейтрализовали раствор до pH 0,90 и далее проводили

осаждение РЗК в последовательности и по параметрам режима опыта 2. Затем повторяли опыт с рН 1,0 осаждения РЗК. Результаты экспериментов приведены в таблице 4.

Пример 5. Для определения верхней границы заявляемой области рН осаждения РЗК, брали 400 мл сернокислого фильтрата, полученного в примере 1, помещали в химический стакан, добавляли 3,0 г щавелевой кислоты (300% (моль.) от стехиометрии к РЗО и перемешивали на магнитной мешалке при температуре 25-30°C до полного растворения, после чего водным раствором аммиака нейтрализовали раствор до рН 2,5 и далее проводили осаждение РЗК в последовательности и по параметрам режима примера 1. Результаты приведены в таблице 4.

10

Таблица 4. Состав РЗК, полученный после обработки фильтрата щавелевой кислотой с нормой расхода 300% (моль.) от стехиометрии к РЗО в растворе при изменении рН - осаждения.

рН осаждения РЗК	Выход РЗК г	Степень извлечения РЗМ из раствора, %	Содержание РЗО в маточном р-ре, г/л	Состав РЗК, %						
				SrO	CeO ₂	P ₂ O ₅	P ₂ O ₅	CaO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃
0,90	0,09	12,1	1,58	0,01	50,55	98,5	0,25	0,05	0,76	-
1,0	0,26	35,2	1,17	0,01	52,55	97,9	0,25	0,05	0,76	-
1,45	0,44	79,7	0,36	0,05	52,58	97,3	0,3	0,32	1,04	-
1,75	0,74	96,7	0,06	0,08	50,04	95,7	0,47	0,55	1,64	0,73
2,5	0,98	99,9	0,002	0,29	39,74	74,81	0,50	0,74	1,04	21,8
3,0	1,04	100	0,0001	0,35	39,74	70,04	0,59	0,89	1,34	24,8

15 Заявляемая область рН осаждения РЗК - 1,0-2,5 обеспечивает достаточно полное и селективное выделение РЗМ в твердую фазу. При снижении рН резко снижается степень извлечения РЗМ, при повышении - селективность процесса выделения РЗМ, что сопровождается соосаждением в РЗК сопутствующих примесей и снижением качества товарного продукта.

20 Как видно из представленных результатов, при соблюдении рекомендованных параметров ведения процесса удается селективно и с высокой степенью извлечения выделить РЗМ из растворов от обработки фосфогипса — степень извлечения в раствор составляет до 99,9%, а содержание РЗО в концентрате - до 95-98%. Но еще более важным фактором является увеличение скорости фильтрации осадков РЗК. Согласно приведенным

данным скоростью отстоя пульпы ($1,5 - 4,0 \text{ м}^3/\text{м}^2\text{-час}$) для рекомендованного режима гораздо выше, чем скорость отстоя при известном способе осаждения. Этот показатель важен при промышленном ведении технологии, т.к. позволяет для больших объемов растворов обеспечить требуемую производительность при относительно небольших

5 капитальных затратах с использованием известного фильтровального оборудования.

Расход свежей серной кислоты на обработку фосфогипса может быть заметно снижен, если твердую фазу фосфогипса после отделения от раствора серной кислоты промыть водой и, по крайней мере, часть промывной воды с отмытой из фосфогипса остаточной серной кислотой возвращать на обработку следующей загрузки фосфогипса.

10 Таким образом, до 50% серной кислоты, расходуемой на обработку фосфогипса, можно вводить в составе циркулирующей промывной воды.

Пример 6. 1379 г отвального фосфогипса Гомельского химического завода состава в пересчете на сухое вещество, в %: $F_{\text{общ}}$ - 0,34; P_{3O} - 0,493; $P_{2O}_{5\text{общ}}$ - 0,46, влажность 27,5 обрабатывали 108 г 98 %-ной серной кислоты при введении 1410 г промывной

15 полученной после промывки отфильтрованного кека фосфогипса водой в предыдущем цикле опыта. Затем производственную пульпу фильтровали и полученный 1669 г влажный кек промывали на фильтре 1405 мл воды. Полученную промывную в количестве 1410 г оставляли для возврата на обработку фосфогипса в следующем цикле. Промытый кек фосфогипса в количестве 1665 г сушили в сушильном шкафу при 120°C до постоянного

20 веса и анализировали на содержание P_{3M} и других примесей. Основной фильтрат собирали в химический стакан, определяли выход и анализировали на компоненты. Результаты приведены в сводной таблице 5.

Далее - 1256 мл фильтрата помещали в химический стакан, добавляли 12,6 г щавелевой кислоты и осаждали оксалаты P_{3M} . Затем выделенный осадок

25 отфильтровывали, промывали на фильтре водой, сушили и прокачивали. Полученный концентрат взвешивали и анализировали на содержание P_{3M} и примесей. Результаты приведены в сводной таблице 6.

Пример 7. 1379 г отвального фосфогипса Гомельского химического завода с влажностью 27,5 % прежнего состава обрабатывали как в примере 6, промывной раствор

30 готовили из 77 г 98 %-ной серной кислоты, введенной в 1410 г промывной, полученной после промывки отфильтрованного кека фосфогипса водой в предыдущем цикле примера 7, и 321 г циркуляционного сернокислого раствора, оставленного из предыдущего цикла опыта. Затем производственную пульпу фильтровали, полученный влажный кек (1670 г) промывали на фильтре 1406 мл воды. Промывную воду в количестве 1410 г оставляли для

возврата на обработку фосфогипса в следующем цикле . Промытый кек фосфогипса в количестве 1665 г сушили в сушильном шкафу при 120°C до постоянного веса и анализировали на содержание РЗЭ и других , примесей . Основной фильтрат собирали в химический стакан , определяли выход и анализировали . Затем 321г основного фильтрата

5 отделяли и оставляли как циркуляционный раствор для проведения следующего цикла примера 7, а оставшуюся часть в количестве 1010 г использовали как производственный раствор для выделения из него РЗК. Результаты примера 7 по обработке фосфогипса приведены в сводной таблице 5.

Далее 948 мл (1010 г) фильтрата помещали в химический стакан , добавляли 12,2 г

10 щавелевой кислоты и проводили процесс осаждения оксалатов РЗМ . Выделенный осадок отфильтровывали , промывали на фильтре водой , сушили и прокаливали . Полученный концентрат взвешивали и анализировали на содержание РЗМ и примесей . Результаты примера 7 по выделению РЗМ в РЗК приведены в сводной таблице 6.

Пример 8. 1379 г отвального фосфогипса прежнего состава обрабатывали как в

15 предыдущих примерах . Промывной раствор готовили из 55 г 98 %-ной серной кислоты , введенной в 1410 г промводы , полученной после промывки отфильтрованного кека фосфогипса водой в предыдущем цикле примера 8 и 626 г циркуляционного сернокислого раствора , оставленного из предыдущего цикла примера 8. Затем производственную пульпу фильтровали . Полученный влажный кек в количестве 1668г промывали на фильтре 1404

20 мл воды , промводу в количестве 1408 г оставляли для возврата на обработку фосфогипса в следующем цикле . Промытый кек фосфогипса - 1666 г сушили в сушильном шкафу при 120°C до постоянного веса и анализировали на содержание РЗЭ и других примесей . Основной фильтрат собирали , определяли выход и анализировали . Затем 626 г основного фильтрата отделяли и оставляли как циркуляционный раствор для проведения

25 следующего цикла примера 8, а оставшуюся часть в количестве 705 г использовали как производственный раствор на стадии выделения из него РЗК . Результаты опыта 4 по обработке фосфогипса приведены в сводной таблице 5.

Далее 662 мл (705 г) фильтрата помещали в химический стакан , добавляли 10,0 г

30 щавелевой кислоты и осаждали оксалаты РЗМ . Результаты примера 8 по выделению РЗМ в РЗК приведены в сводной таблице 6.

Таблица 5. Показатели процесса обработки фосфогипса раствором серной кислоты при вводе ее части с циркуляционной промывной водой.

№ примера	Расход серной кислоты, г	Выход продукционного фильтрата, мл	Плотность, г/см ³	Состав продукционного фильтрата, г/л				Степень извл. РЗМ в раствор, в %
				H ₂ SO ₄	P ₂ O ₅	CaO	SiO ₂	
6	108	1256	1,060	80,5	2,74	1,00	0,67	70,1
7	77	948	1,063	80,0	3,44	1,32	0,89	66,1
8	55	662	1,065	82,0	3,96	1,90	1,27	53,2

5 Таблица 6. Выход и состав РЗК, выделенного из продукционных фильтратов щавелевой кислотой при нейтрализации аммиаком.

№ примера	Содержание РЗО в маточном растворе, г/л	Выход РЗК, г	Состав РЗК, %						Степень извл. РЗМ в РЗК из, в %	
			SrO	CeO ₂	P ₂ O ₅	CaO	SiO ₂	раствора	Ф - гипса	
6	0,06	3,31	0,08	45,2	96,0	0,58	1,31	1,62	96,7	64,5
7	0,04	3,22	0,03	46,1	98,1	0,30	0,65	0,38	97,0	64,1
8	0,04	2,60	0,02	46,1	98,2	0,32	0,61	0,31	97,3	51,8

10 Для проведения сравнительного анализа основные результаты примеров 6-8 и контрольного примера (К) без оборота серной кислоты сведены в таблицу 7.

Таблица 7. Результаты опытов по обработке фосфогипса серной кислотой и циркуляционными растворами с выделением оксалатов РЗК из продукционных растворов.

№ опыта п/п	Расход серной кислоты, г	Расход оборотной серной кислоты, в %	Выход продукционного фильтрата, в мл	Содержание РЗО в продукционном фильтрате, в г/л	Выход РЗК, в г	Состав РЗК по РЗО, в %	Степень извл. РЗМ в РЗК, в %	
							из раствора	сквозное из фосфогипса
К	155	0	2617*	1,27	3,34	95,5	96,7	64,7
6	108	30,3	1256	2,74	3,31	96,0	96,7	64,5
7	77	50,3	948	3,44	3,22	98,1	97,0	64,1
8	55	64,5	662	3,96	2,60	98,2	97,3	51,8

15

* — Продукционный фильтрат, направляемый на выделение РЗК, получен в результате объединения основного фильтрата с промывной водой.

Анализ данных таблицы 7 показывает, что возврат до **50%** серной кислоты на обработку новой порции фосфогипса (пример 7) с циркуляционным сернокислым раствором позволяет получать более качественный РЗК при незначительном снижении сквозного извлечения РЗМ из фосфогипса. Если в опыте без оборота серной кислоты, содержание РЗО в РЗК составляет **95,5 %**, то по данным примера 7, проведенного по заявляемому способу, - **98,1 %**. В то же время сквозное извлечение РЗМ из фосфогипса в РЗК снижается только на **0,6**, т.е. с **64,7** до **64,1 %**. Дальнейшее увеличение доли серной кислоты на обработку новой порции фосфогипса (пример 8) с циркуляционным сернокислым раствором до **64,5%** вызывает резкое снижение степени извлечения РЗМ из фосфогипса в РЗК с **64,1%** в примере 7 до **51,8%** в примере 8. Это показывает, что верхняя граница доли серной кислоты, возвращаемой на обработку новой порции фосфогипса с циркуляционным сернокислым раствором, составляет не более **50%**.

Как показывают данные примеров, предлагаемый способ извлечения РЗМ из фосфогипса с использованием возвратной серной кислоты с циркуляционным сернокислым раствором позволяет кроме экономии кислоты (до **50%**) и повышения качества РЗК снизить объем производного сернокислого раствора более чем в **2** раза, что играет существенную роль при выделении РЗК из раствора сульфата аммония, а также при дальнейшей переработке данного раствора.

Для лучшего понимания ниже приведена технологическая схема процесса согласно изобретению в расчете на обработку **1000** кг фосфогипса для производства гипсового вяжущего с получением РЗО.

Список использованных источников информации

1. Пушкина Г.Я. и др. Применение ионообменника КМДФ для выделения РЗЭ из фосфатных и сульфатных растворов, Вопросы атомной науки из техники. Серия: Химические проблемы ядерной энергетики. - **1992**, вып. 5, с. **77 - 80**.
2. Патент RU № **2293781**, С 22 В **59/00**, **2007**;
3. Патент RU № **2 104938**, C01F **17/00**, **1998**;
4. Патент RU № **2109686**, C 01 F **17/00**, **1998**.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ извлечения редкоземельных металлов из фосфогипса , включающий
5 обработку фосфогипса раствором серной кислоты , отделение твердой фазы фосфогипса от
раствора фильтрацией , осаждение из полученного раствора нерастворимых соединений
редкоземельных металлов , отделение осадка фильтрацией , отличающийся тем , что
осаждение редкоземельных металлов из раствора проводят щавелевой кислотой или ее
растворимыми солями при расходе на осаждение 250-300 % (моль.) на РЗМ от
10 стехиометрии и нейтрализации раствора до значения $pH = 1,0 - 2,5$, после чего осадок
оксалатов отделяют от маточного раствора , промывают , сушат и прокаливают .

2. Способ по п. 1, отличающийся тем , что твердую фазу фосфогипса после
отделения от раствора серной кислоты промывают водой и по крайней мере часть
промывной воды с отмытой из фосфогипса остаточной серной кислотой возвращают на
15 обработку следующей загрузки фосфогипса .

3. Способ по п. 2, отличающийся тем , что до 50% серной кислоты , расходуемой на
обработку фосфогипса , вводят в составе циркулирующей промывной воды .

