Северский технологический институт
СТИ НИЯУ МИФИ

Технология переработки редкоземельного сырья

Макасеев Ю.Н.
доцент, к.х.н.

Обогащение редкоземельного сырья

Дробление

Измельчение

Классификация (крупные – мелкие частицы)

Гравитац. обогащение (лопарит-4,8г/см^3, прим.<3г/см^3)

Коллективный концентрат (30-40% минералов РЗЭ)

Обезвоживание

Сушка

Электростатическая сепарация (пров-ки - диэл-рики)

Эл.магнитная сепарация

Концентрат (93-96% лопарита)

Извлечение 75-80%.

Обогащение руды

- **крупное дробление**:
  $d_{исх}$ = 300 – 1500 мм
  $d_{кон}$ = 100 – 300 мм
- **среднее**:
  100 – 300
  10 – 50
- **мелкое:**
  10 – 50
  2 – 10
- **тонкое:**
  2 – 10
  0,3 – 0,07

Измельчение руды

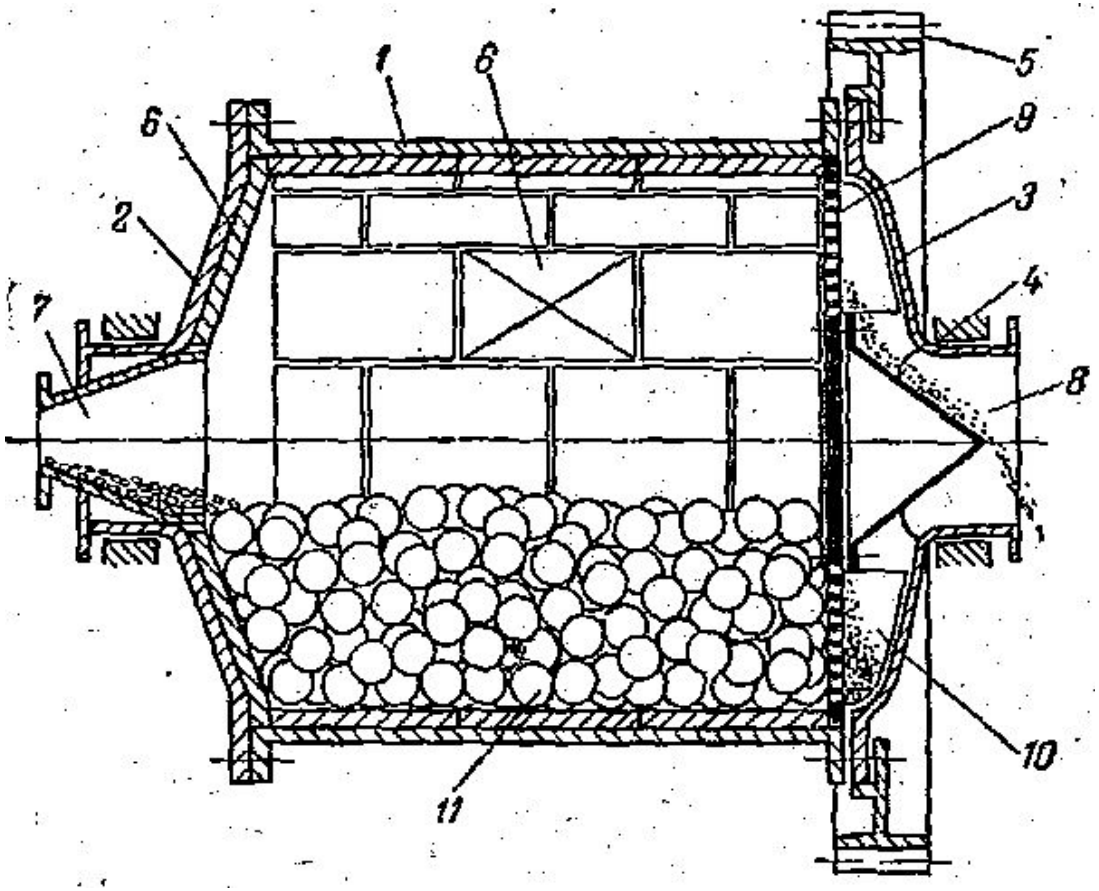


Рисунок 1 – Шаровая диафрагмовая мельница:
1 – корпус (барабан); 2 – 3 – торцевые крышки; 4 – подшипники;
5 – зубчатый венец; 6 – плиты; 7 – загрузочная цапфа; 8 – разгрузочная цапфа;
9 – диафрагма; 10 – лифтёры; 11 – шары

Сгущение пульпы на гидроциклоне

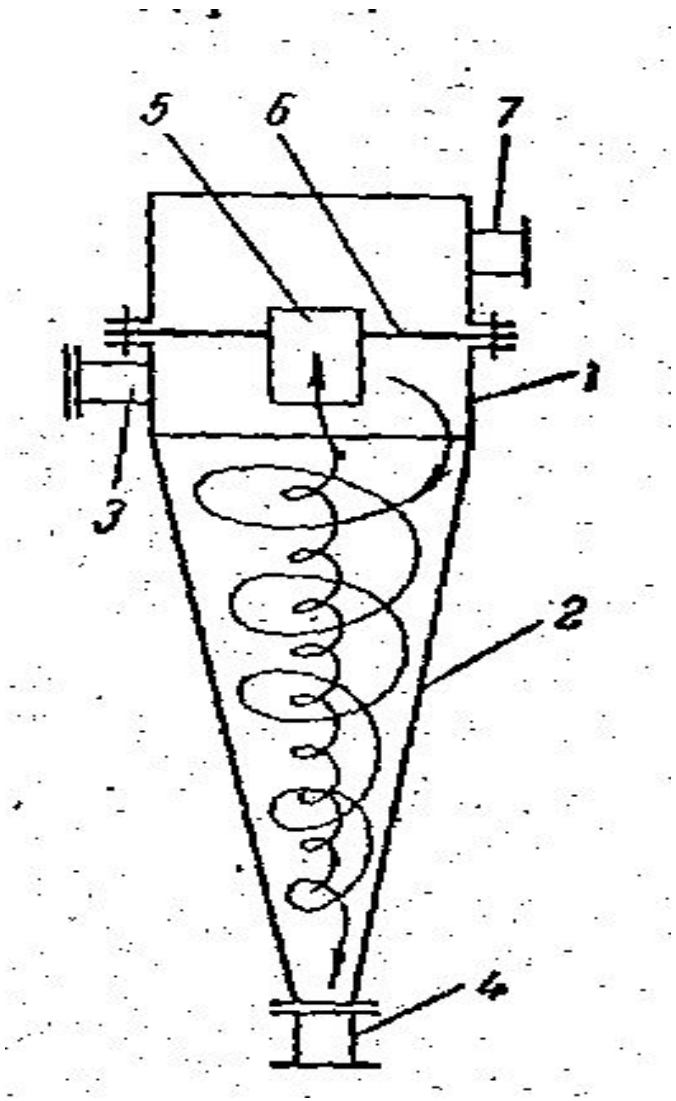


Рисунок 2 – Гидроциклон:

1 – цилиндрическая часть корпуса; 2 – коническое днище; 3 – штуцер для подачи суспензии; 4 – штуцер для вывода шлама; 5 – патрубок; 6 – перегородка; 7 – штуцер для вывода слива

Спиральный классификатор

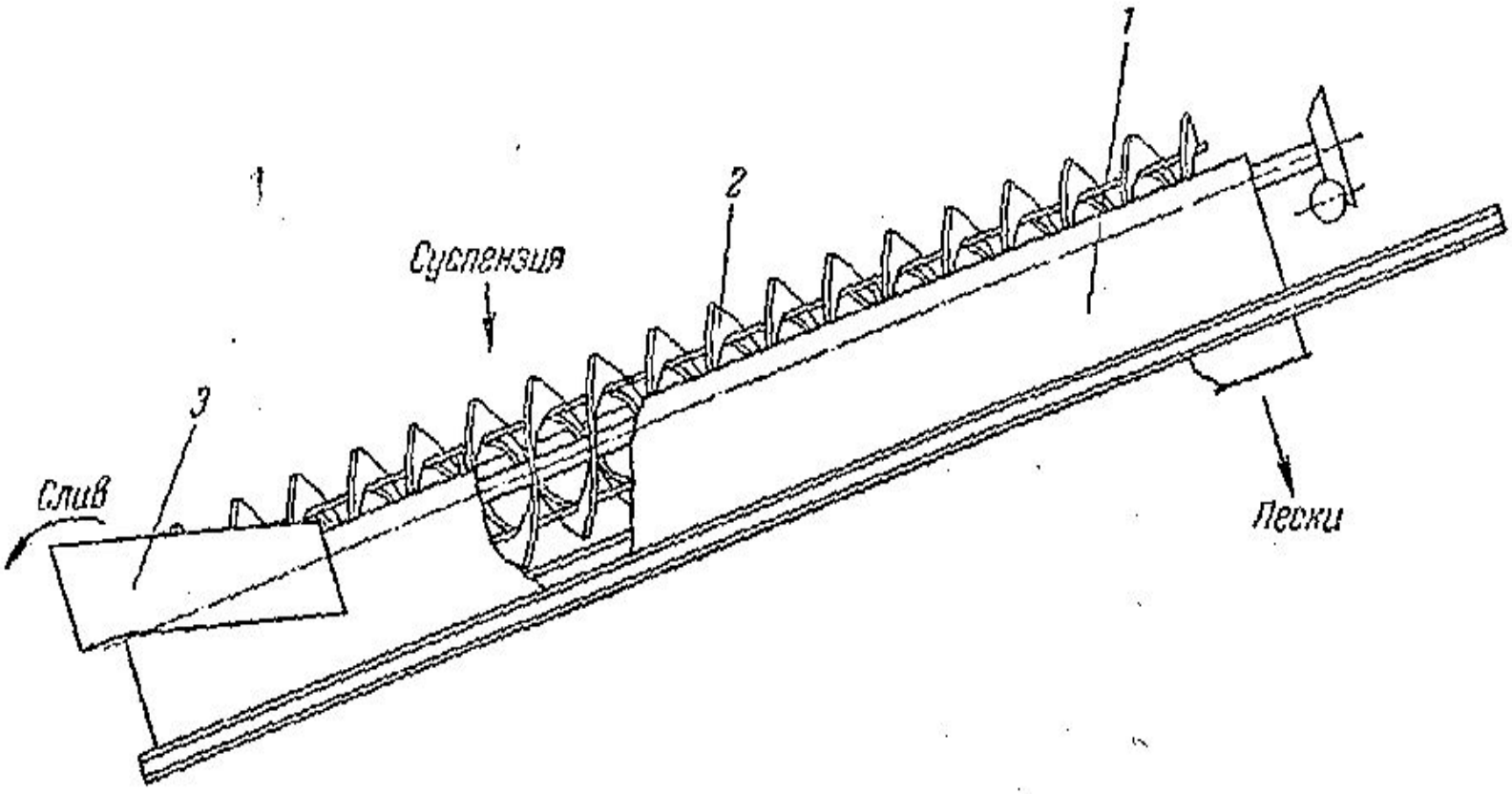


Рисунок 3 – Схема спирального классификатора:
1 – корыто; 2 – спираль; 3 – сливной порог

Отстойник Дорра – сгуститель пульпы

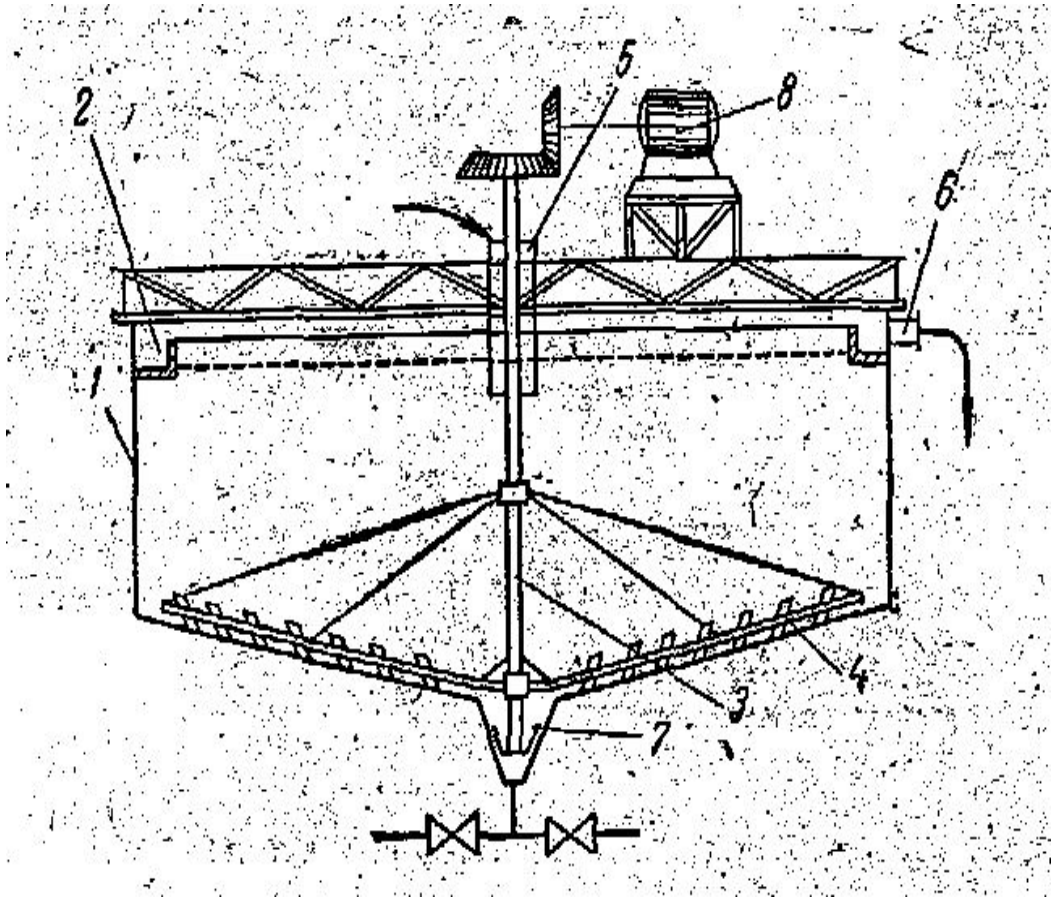


Рисунок 4 – Отстойник непрерывного действия с гребковой мешалкой:
1 – корпус; 2 – кольцевой желоб; 3 – мешалка; 4 – лопасти с гребёнками; 5 – труба для подачи исходной суспензии; 6 – штуцер для вывода осветлённой жидкости; 7 – разгрузочное устройство для осадка; 8 - электродвигатель

Грохоты

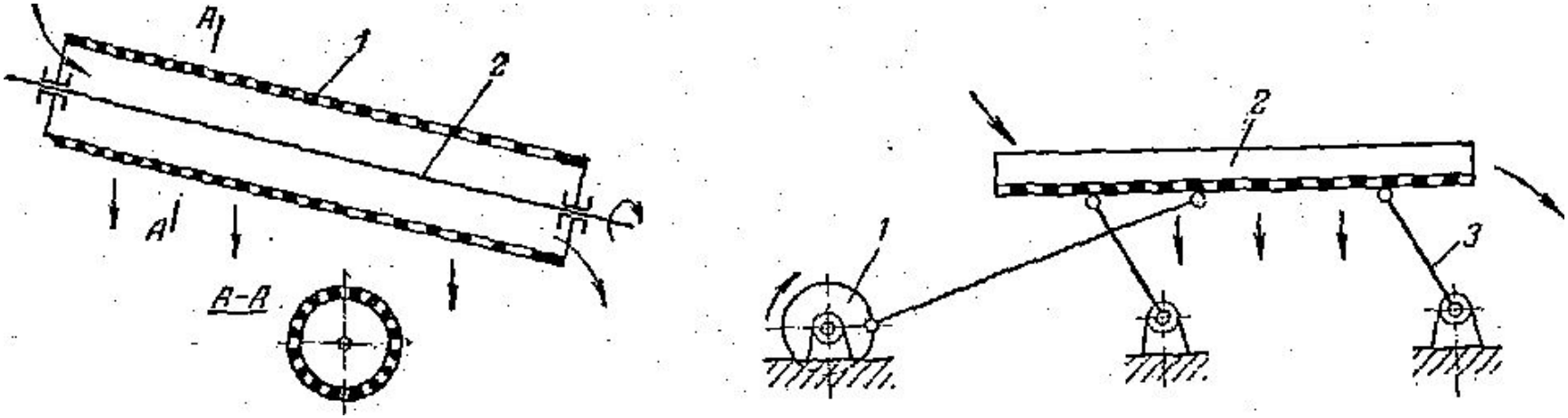


Рисунок 5 – Барабанный и качающийся грохот

1 – барабан
2 – центральный вал

1 – эксцентрик
2 – корпус
3 – опорная стойка

Химический состав основных рудных минералов

Монацит (La, Ce…)PO_4

50-68% Ln_2O_3, 22-31% P_2O_5, 5% Y_2O_3, 7% ZrO_2, 6% SiO_2, до 35%ThO_2, 0,1-0,3% U.

Бастнезит (La,Ce,Pr)CO_3F

37-40%Ce_2O_3, 36%$(La,Nd,Pr)_2O_3$, 20% CO_2, 2-8%F.

Лопарит (Na,Ca,Ce)(Ti,Nb,Ta)O_3

39-40%TiO_2, 32-34% Ce_2O_3+La_2O_3, 8-10%Nb_2O_5+Ta_2O_5,4-5%CaO,7-9% Na_2O, 0,5-06%ThO_2.

Способы переработки редкоземельных концентратов

Сернокислотный (монацит). Основан на разложении конц-та H_2SO_4 и разделении ценных компонентов с использованием различия в растворимости простых и двойных сульфатов.

Щелочной (монацит). Основан на разложении конц-та NaOH с выделением $Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$ в виде товарной продукции и разделением Th и РЗЭ на ранней стадии.

Хлорный (лопарит). Основан на хлорировании конц-та хлором при 800-1000°С в присутствии древесного угля и кокса в расплаве солей хлоридов NaCl-KCl с отделением летучих хлоридов Ti, Nb, Ta. Хлориды РЗЭ остаются в расплаве и перерабатываются отдельно.

Сернокислотный способ переработки монацита

1 Сульфатизация

$2LnPO_4+3H_2SO_4=Ln_2(SO_4)_3+2H_3PO_4$ 230 -250°C

$Th_3(PO_4)_4 + 6H_2SO_4= 3Th(SO_4)_2 + 4H_3PO_4$

2 Выщелачивание спека водой. Т:Ж=1:5

В растворе РЗЭ,Th, H_3PO_4 H_2SO_4

3 Удаление мезатория

Р-р Ra^{2+} +$BaCl_2$ = Р-р + Осадок ($BaSO_4$ + $RaSO_4$)

Н.О. SiO_2 $ZrSiO_4$ TiO_2 $FeTiO_3$

4 Выделение РЗЭ в виде двойных сульфатов легкой группы РЗЭ

Р-р $Ln_2(SO_4)_3+Na_2SO_4+2H_2O=2Na[Ln(SO_4)_2]\cdot 2H_2O$

5 Осадок двойных сульфатов разлагают щелочью

$2Na[Ln(SO_4)_2]+6NaOH=2Ln(OH)_3+4Na_2SO_4$

6 Прокалка гидроксидов до оксидов

7 Р-р с подгруп.-Y +$H_2C_2O_4$=Осадок $Th(C_2O_4)_2+Ln_2(C_2O_4)$

90% 10%

Щелочной способ переработки монацита

1 Разложение концентрата

$LnPO_4+3NaOH=$(осадок) $Ln(OH)_3+Na_3PO_4$ 200°С 4 ч.

$Th_3(PO_4)_4+12NaOH=Th(OH)_4+4Na_3PO_4$

В растворе $(PO_4)^{3-}$

В осадке Th+РЗЭ-гидроксиды

2 Очистка РЗЭ от Th и U.

Вариант I

Смесь гидроксидов+HCl=$LnCl_3$ (р-р)+$Th(OH)_4+Na_2U_2O_7$

Вариант II

Смесь гидроксидов+HClизб.=$LnCl_3$ +$ThCl_4+UO_2Cl_2$(р-р)

$LnCl_3+Th^{4+}$ $(UO_2)^{2+}+NH_4OH=Th(OH)_4+(NH_4)_2U_2O_7+LnCl_3$ р-р

Хлорный способ переработки лопарита

1 Хлорирование

$CaNaLn[Ti(NbTaFe)]O_3+C+Cl_2=$Хлориды$+CO+CO_2$

Плав KCL-NaCl содержит хлориды Ln,Ca,Sr,Mg,Fe,Th,U.

2 Очистка РЗЭ от Th,U и Fe.

-растворение плава в воде (60-70°С);

-осаждение гидроксидов Th,U и Fe при pH 3,5-4,5. (РЗЭ pH6,2-8,2);

- нейтрализация 5% NH_4OH до pH 4,0-4,5 при 70-80°С;

- осаждение мезатория (^{228}Ra) с $BaSO_4$

-осаждение суммы карбонатов РЗЭ (на разделение);

3 Разделительная конденсация парогазовой смеси летучих хлоридов Ti,Nb,Ta,Fe,Si, а также CO_2

Разделение суммы РЗЭ экстракцией

- «+»:
- получение высококачественных соединений
- большая производительность процесса

В качестве экстракторов для разделения РЗЭ чаще всего применяют смесители-отстойники ящичного типа

В большинстве известных экстракционных систем коэффициенты разделения (3 соседних РЗЭ, как правило, невелики (1,06—2,5), и для разделения необходимо применять многоступенчатые каскады. В качестве экстрагентов используют кислые алкилфосфаты (Д2ЭГФК) и нейтральные экстрагенты (100%ТБФ)

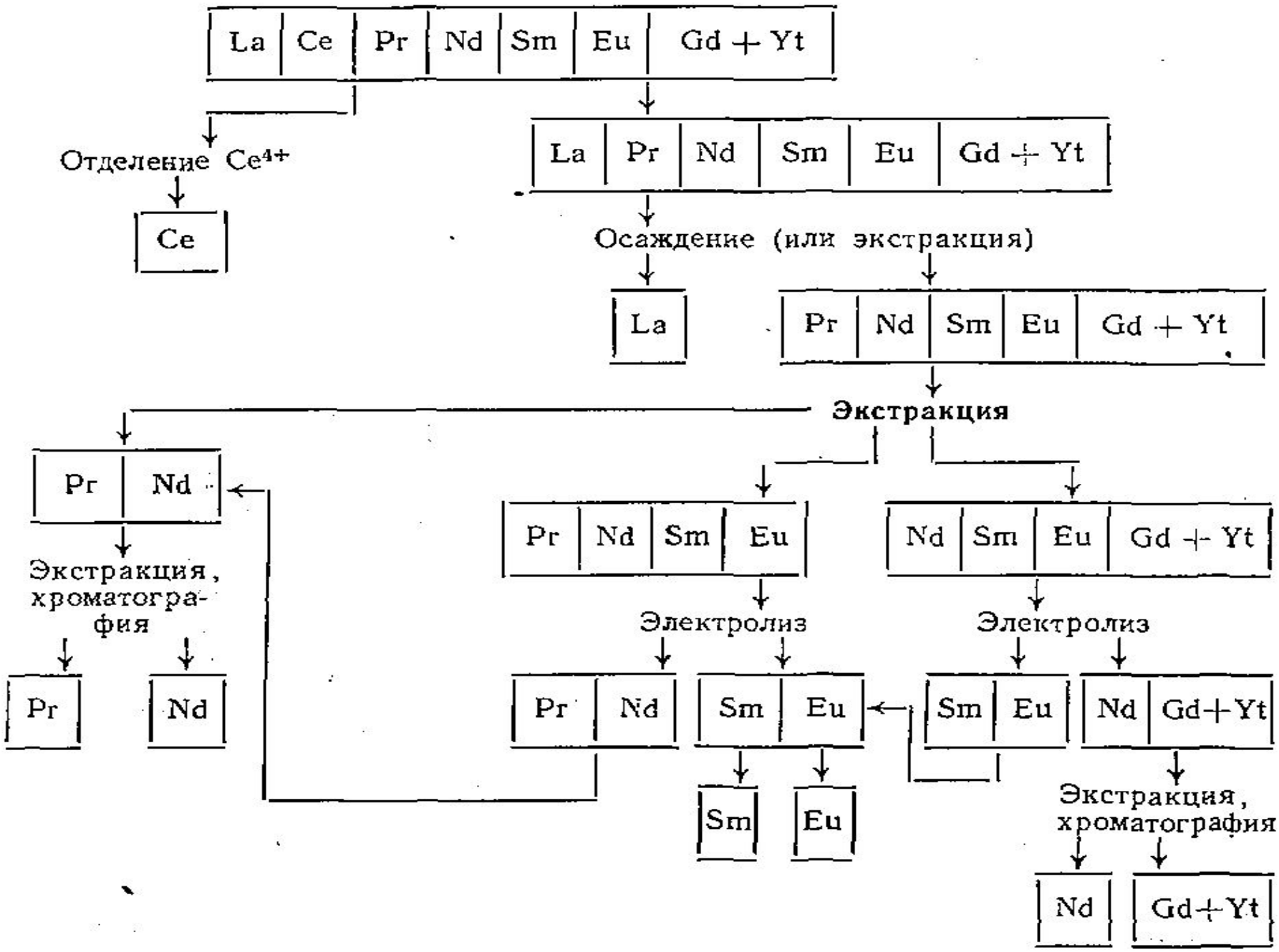
Экстракция нейтральным экстрагентом

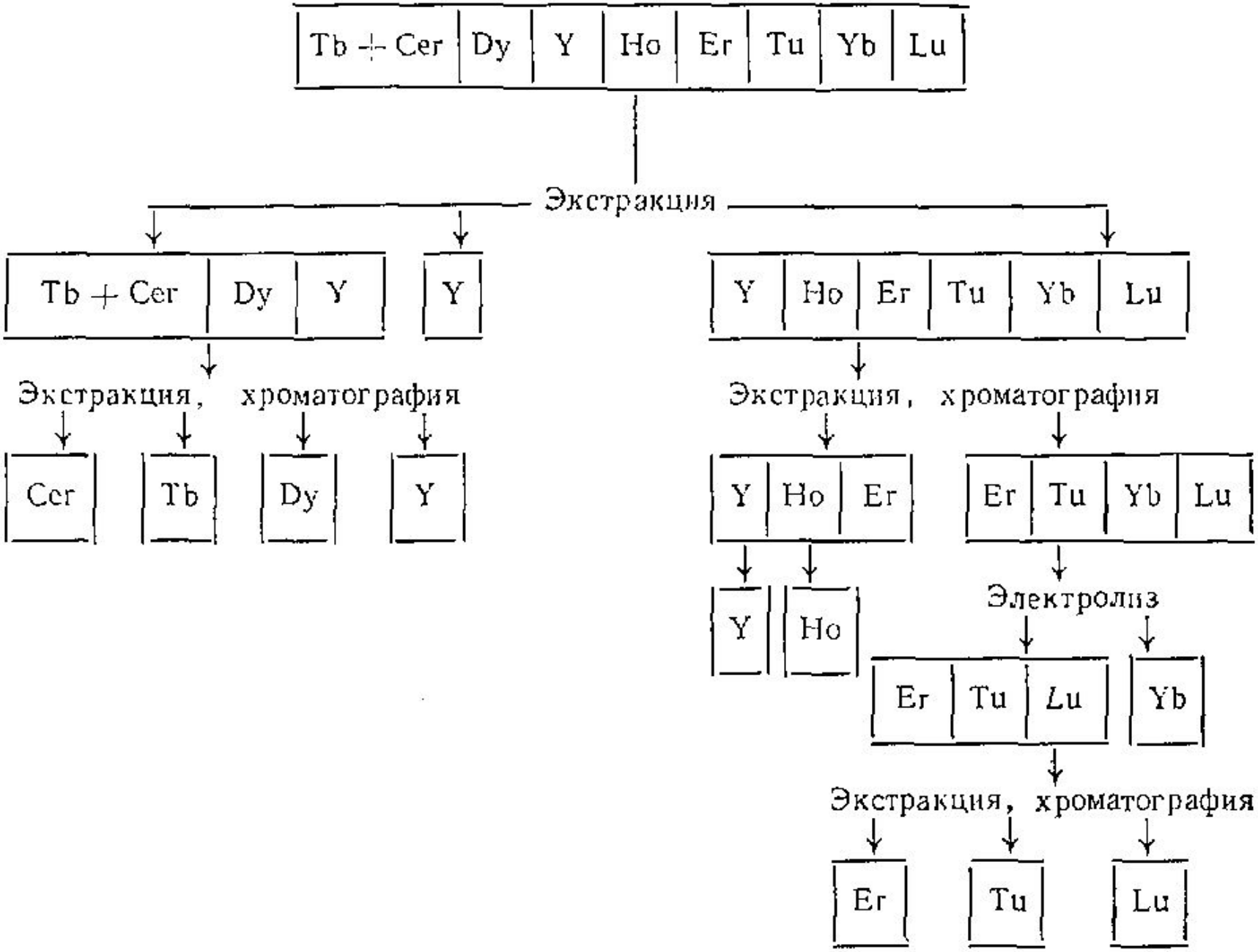
Образуются комплексные соединения состава:

$$3NO_3^- + Ln^{3+} + 3\text{ТБФ} \rightleftarrows Ln(NO_3)_3 \cdot 3\text{ТБФ}$$

Состав комплексов зависит от pH раствора.

Ниже приводятся схемы экстракционного разделения редкоземельных элементов на индивидуальные.


La Ce Pr Nd Sm Eu Gd + Yt
Отделение Ce^{4+}
Ce
La Pr Nd Sm Eu Gd + Yt
Осаждение (или экстракция)
La
Pr Nd Sm Eu Gd + Yt
Экстракция
Pr Nd
Экстракция, хроматография
Pr
Nd
Pr Nd Sm Eu
Электролиз
Pr Nd
Sm Eu
Sm
Eu
Nd Sm Eu Gd + Yt
Электролиз
Sm Eu
Nd Gd+Yt
Экстракция, хроматография
Nd
Gd+Yt


Tb + Cer
Dy
Y
Ho
Er
Tu
Yb
Lu
Экстракция
Tb + Cer
Dy
Y
Y
Y
Ho
Er
Tu
Yb
Lu
Экстракция, хроматография
Экстракция, хроматография
Cer
Tb
Dy
Y
Y
Ho
Er
Er
Tu
Yb
Lu
Y
Ho
Электролиз
Er
Tu
Lu
Yb
Экстракция, хроматография
Er
Tu
Lu