

Технология переработки
редкоземельного сырья

Макасеов Ю.Н.
доцент, к.х.н.

Обогащение редкоземельного сырья

Дробление

Измельчение

Классификация (крупные – мелкие частицы)

Гравитац. обогащение (лопарит- $4,8\text{г/см}^3$, прим. $<3\text{г/см}^3$)

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:**

$$d_{\text{исх}} = 300 - 1500 \text{ мм}$$

$$d_{\text{кон}} = 100 - 300 \text{ мм}$$

- **среднее:**

$$100 - 300$$

$$10 - 50$$

- **мелкое:**

$$10 - 50$$

$$2 - 10$$

- **тонкое:**

$$2 - 10$$

$$0,3 - 0,07$$

Измельчение руды

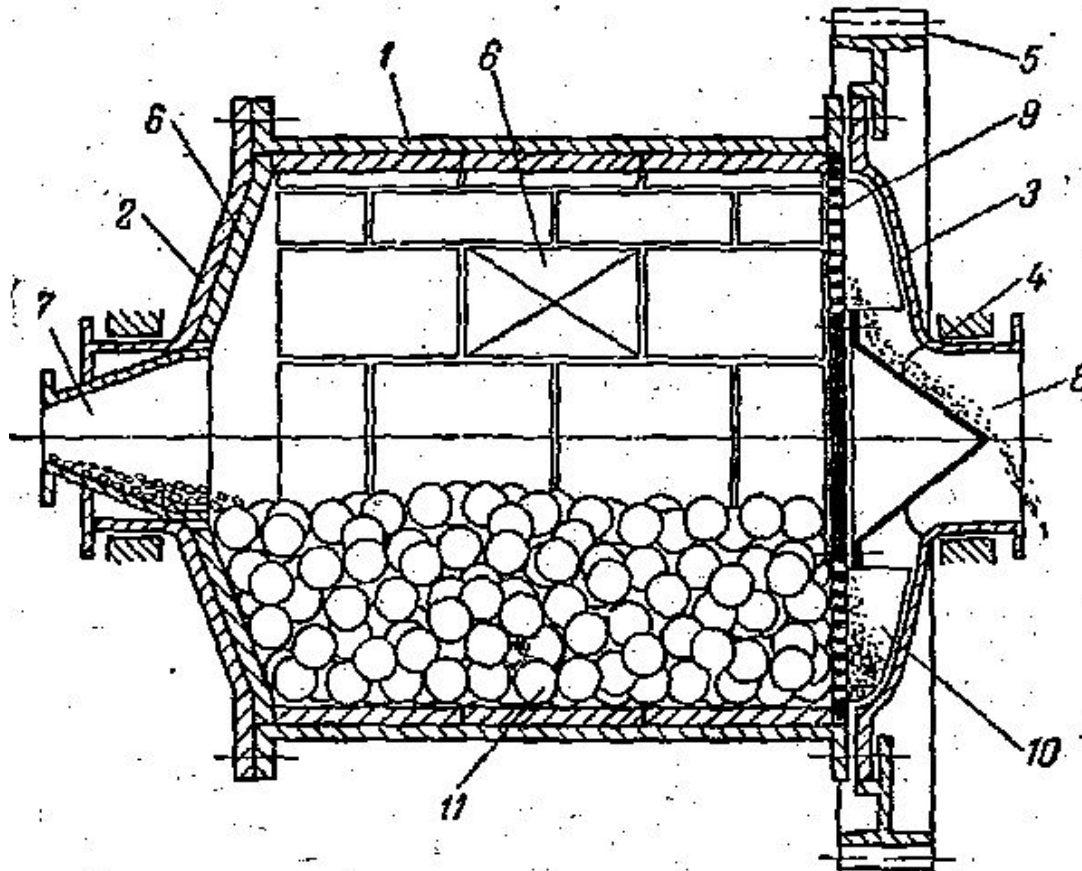


Рисунок 1 – Шаровая диафрагмовая мельница:

- 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

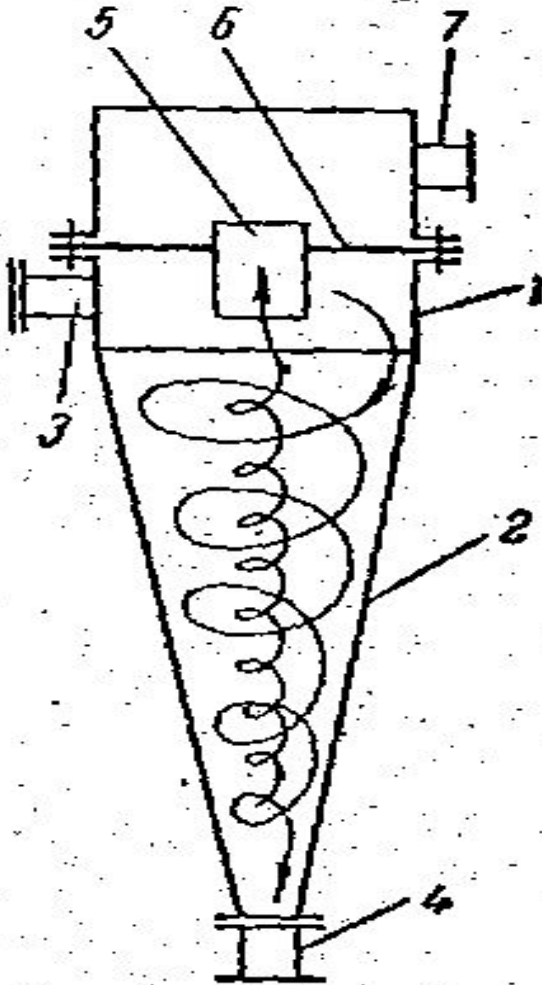


Рисунок 2 – Гидроциклон:

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

Спиральный классификатор

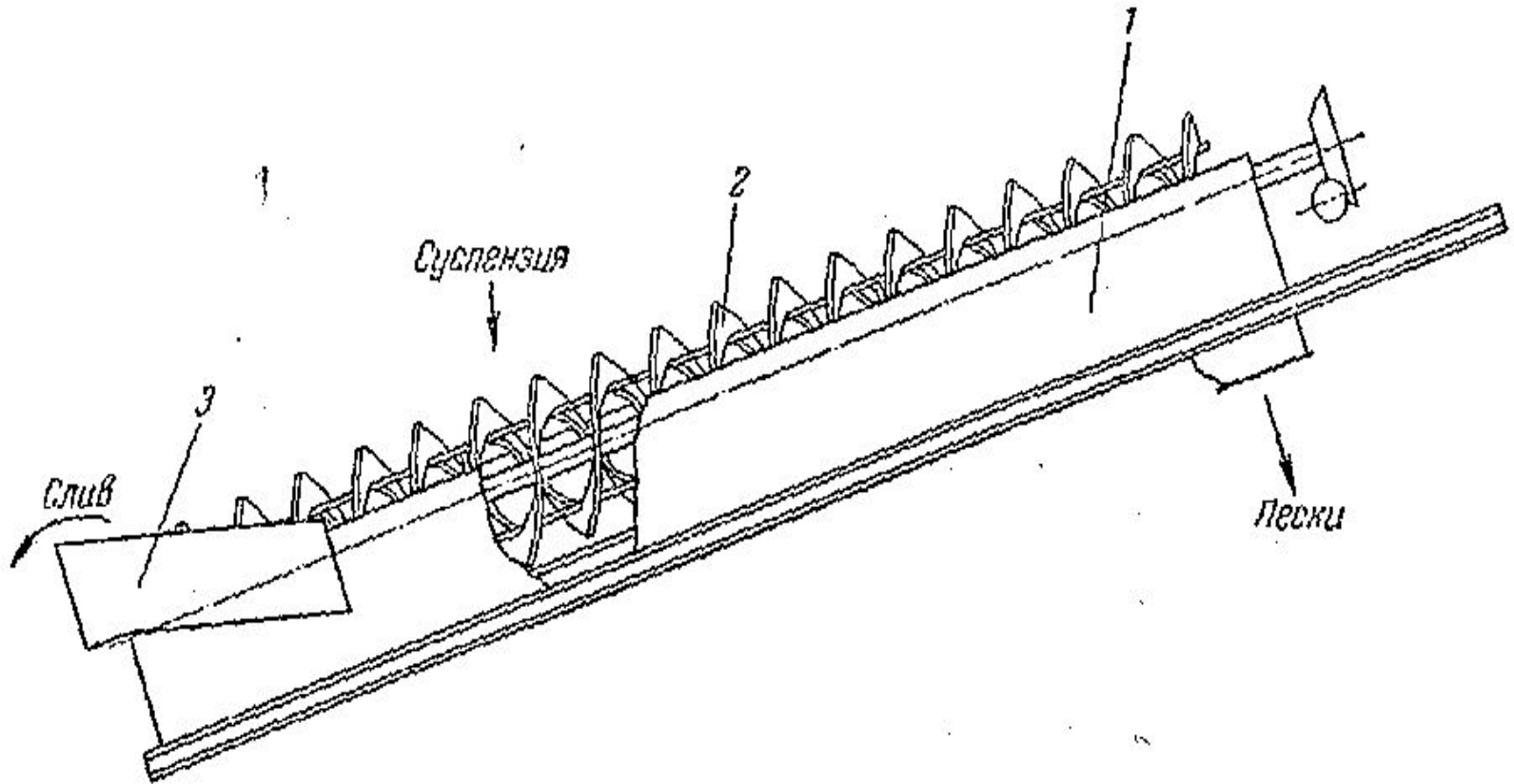


Рисунок 3 – Схема спирального классификатора:
1 – корыто; 2 – спираль; 3 – сливной порог

Отстойник Дорра – сгуститель пульпы

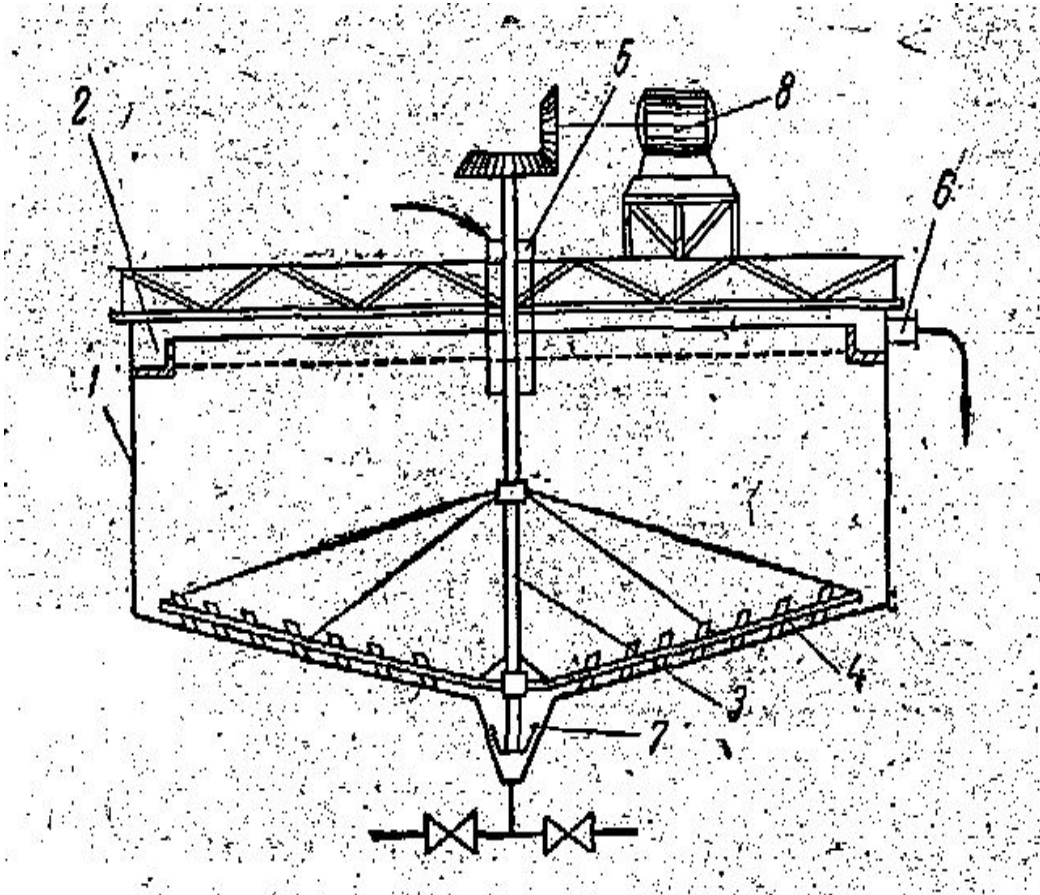


Рисунок 4 – Отстойник непрерывного действия с гребковой мешалкой:
1 – корпус; 2 – кольцевой желоб;
3 – мешалка; 4 – лопасти с гребёнками;
5 – труба для подачи исходной суспензии;
6 – штуцер для вывода осветлённой жидкости;
7 – разгрузочное устройство для осадка;
8 – электродвигатель

Грохоты

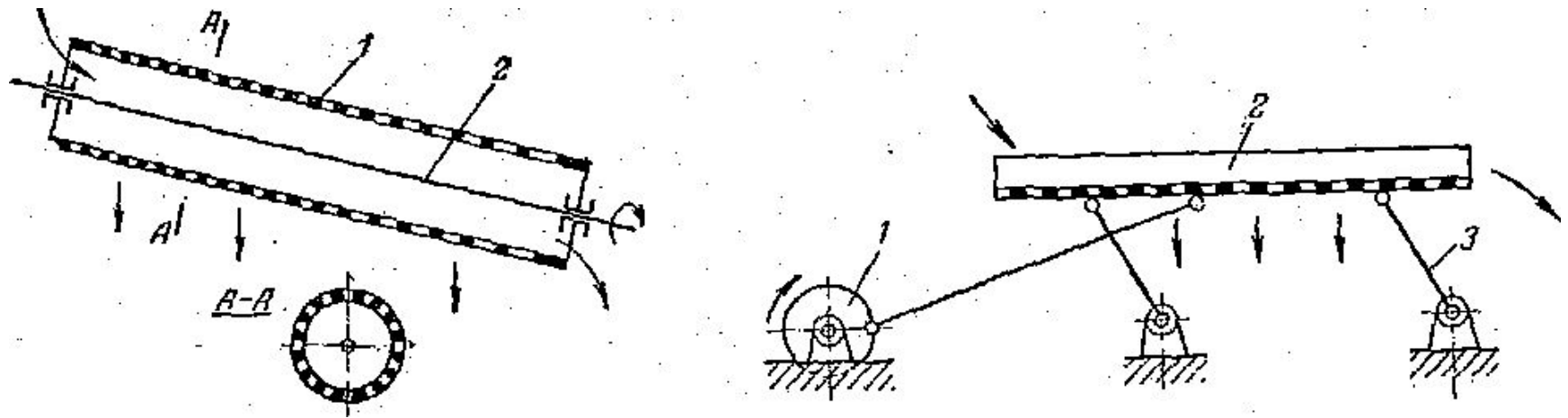


Рисунок 5 – Барабанный и качающийся грохот

1 – барабан

2 – центральный вал

1 – эксцентрик

2 – корпус

3 – опорная стойка

Химический состав основных рудных минералов

Монацит $(La, Ce\dots)PO_4$

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 , 0,5-0,6% ThO_2 .

Способы переработки редкоземельных концентратов

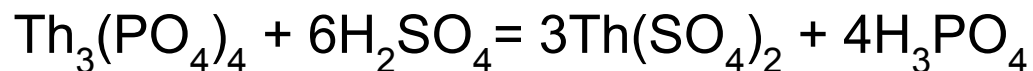
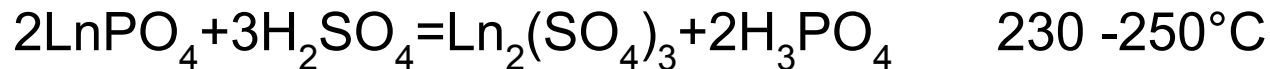
Сернокислотный (монацит). Основан на разложении конц-та H_2SO_4 и разделении ценных компонентов с использованием различия в растворимости простых и двойных сульфатов.

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 $800-1000^\circ C$ 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



2 Выщелачивание спека водой. Т:Ж=1:5

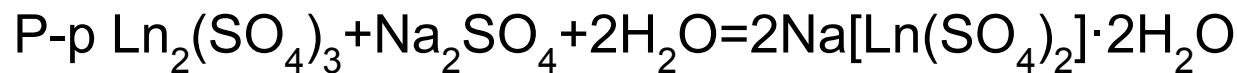
В растворе РЗЭ, Th, H_3PO_4 , H_2SO_4

3 Удаление мезотория

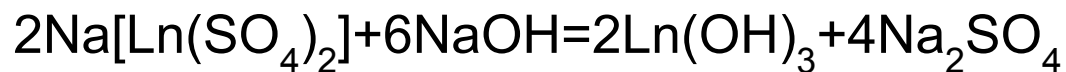


Н.О. SiO_2 , ZrSiO_4 , TiO_2 , FeTiO_3

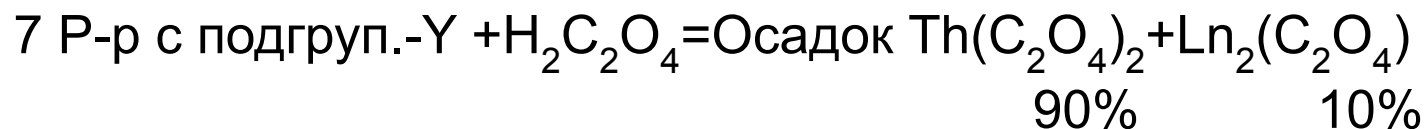
4 Выделение РЗЭ в виде двойных сульфатов легкой группы РЗЭ



5 Осадок двойных сульфатов разлагают щелочью

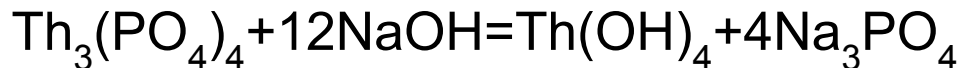
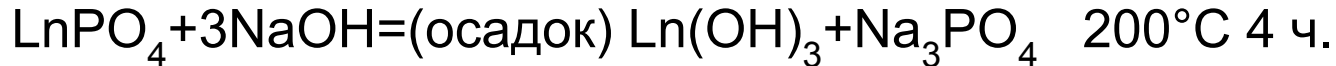


6 Прокалка гидроксидов до оксидов



Щелочной способ переработки монацита

1 Разложение концентрата



В растворе $(\text{PO}_4)^{3-}$

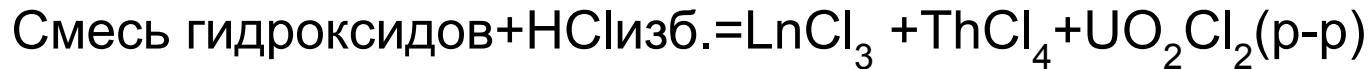
В осадке Th+PЗЭ-гидроксиды

2 Очистка PЗЭ от Th и U.

Вариант I

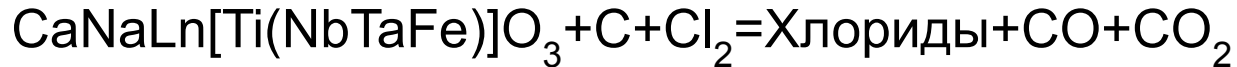


Вариант II



Хлорный способ переработки лопарита

1 Хлорирование



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°C);
- осаждение гидроксидов Th, U и Fe при pH 3,5-4,5. (РЗЭ pH 6,2-8,2);
- нейтрализация 5% NH₄OH до pH 4,0-4,5 при 70-80°C;
- осаждение мезотория (²²⁸Ra) с BaSO₄
- осаждение суммы карбонатов РЗЭ (на разделение);

3 Разделительная конденсация парогазовой смеси летучих хлоридов Ti, Nb, Ta, Fe, Si, а также CO₂

Разделение суммы РЗЭ экстракцией

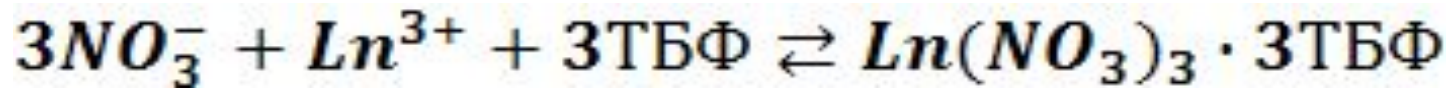
- «+»:
- получение высококачественных соединений
- большая производительность процесса

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)

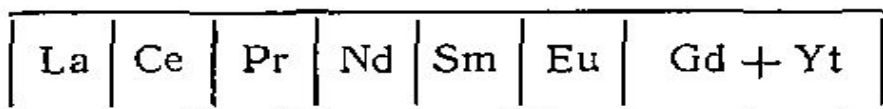
Экстракция нейтральным экстрагентом

Образуются комплексные соединения состава:

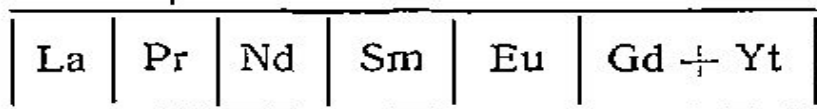
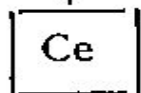


Состав комплексов зависит от рН раствора.

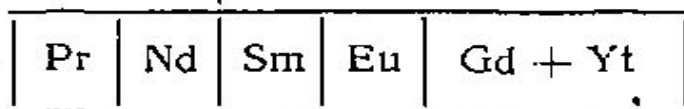
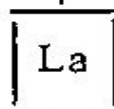
Ниже приводятся схемы экстракционного разделения редкоземельных элементов на индивидуальные.



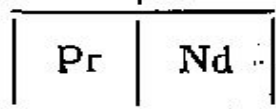
Отделение Ce^{4+}



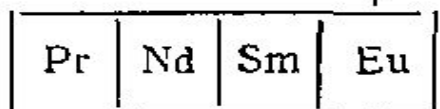
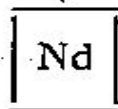
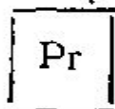
Осаждение (или экстракция)



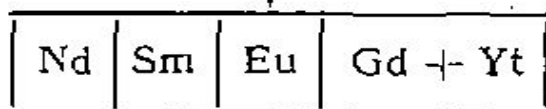
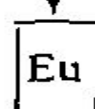
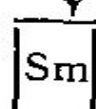
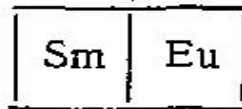
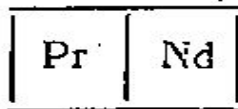
Экстракция



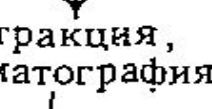
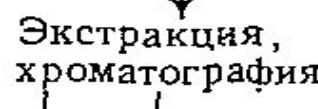
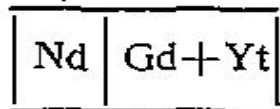
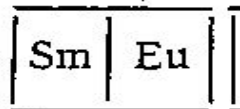
Экстракция,
хроматография



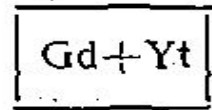
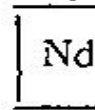
Электролиз

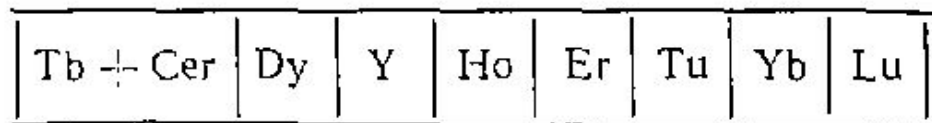


Электролиз

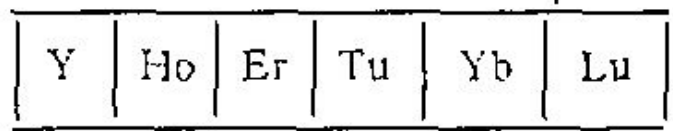
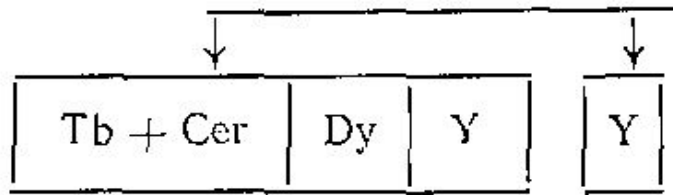


Экстракция,
хроматография



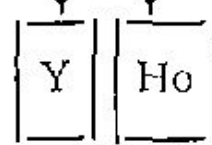
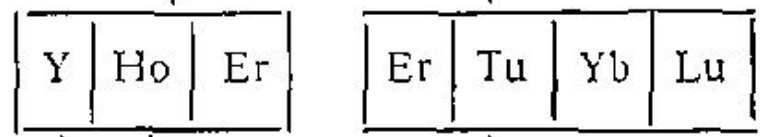
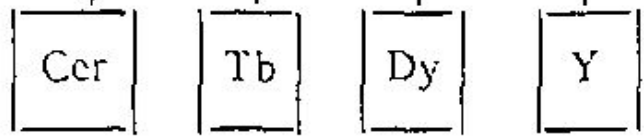


↓
Экстракция

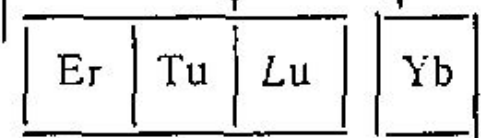


↓
Экстракция, хроматография

↓
Экстракция, хроматография



↓
Электролиз



↓
Экстракция, хроматография

