



(51) МПК
C22B 59/00 (2006.01)
C22B 60/02 (2006.01)
C22B 1/06 (2006.01)
C22B 3/04 (2006.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
 ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК
C22B 59/00 (2006.01)

(21)(22) Заявка: 2017130644, 29.08.2017

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
 29.08.2017

Дата регистрации:
 25.09.2018

Приоритет(ы):
 (22) Дата подачи заявки: 29.08.2017

(45) Опубликовано: 25.09.2018 Бюл. № 27

Адрес для переписки:
 636013, Томская обл., г. Северск, ул. Славского,
 22, кв. 82, Русакову Игорю Юрьевичу

(72) Автор(ы):
 Софронов Владимир Леонидович (RU),
 Муслимова Александра Валерьевна (RU),
 Русаков Игорь Юрьевич (RU),
 Макасеев Юрий Николаевич (RU),
 Молоков Пётр Борисович (RU),
 Шамин Виктор Иванович (RU),
 Макасеев Андрей Юрьевич (RU)

(73) Патентообладатель(и):
 Софронов Владимир Леонидович (RU),
 Муслимова Александра Валерьевна (RU),
 Русаков Игорь Юрьевич (RU),
 Макасеев Юрий Николаевич (RU),
 Молоков Пётр Борисович (RU),
 Шамин Виктор Иванович (RU),
 Макасеев Андрей Юрьевич (RU)

(56) Список документов, цитированных в отчете
 о поиске: RU 2549412 C1, 27.04.2015. RU
 2148019 C1, 27.04.2000. RU 2004113426 A,
 27.10.2005. RU 2576978 C1, 10.03.2016. EP
 0418125 A1, 20.03.1991. JP 2277730 A,
 14.11.1990. FR 2508931 A1, 07.01.1983. US
 4834793 A, 30.05.1989.

(54) СПОСОБ ПЕРЕРАБОТКИ МОНАЦИТОВОГО СЫРЬЯ

(57) Реферат:

Изобретение относится к технологии редких и радиоактивных элементов и может быть использовано для получения концентратов редких и редкоземельных элементов из монацита. Способ переработки монацитового сырья включает вскрытие концентрата расплавленным бифторидом аммония при температуре 195-230°C в течение 1,5-2 ч. Образующийся порошок фторидов нагревают с 94-96%-ной серной кислотой, взятой с избытком 5-10%, при 290-310°C в течение 1,5 часа. Полученный порошок сульфатов растворяют при 20-80°C в воде в течение двух часов, после чего проводят

осаждение гидроксидов металлов. Образующиеся газы после вскрытия направляются на конденсацию для выделения бифторида аммония, образующийся сульфат аммония и тетрафторид кремния поступают на получение бифторида аммония и белой сажи, а осаждение гидроксидов металлов проводят в две стадии: при pH 5,4-5,6 для осаждения гидроксидов U, Th, Fe, Zr, Ti, Al и при pH 6,4-6,7 для осаждения гидроксидов РЗЭ. Техническим результатом является уменьшение количества технологических переделов процесса переработки монацитового сырья при степени извлечения РЗЭ не ниже 98,7%. 3 з.п. ф-лы, 3 пр.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.
C22B 59/00 (2006.01)
C22B 60/02 (2006.01)
C22B 1/06 (2006.01)
C22B 3/04 (2006.01)

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(52) CPC
C22B 59/00 (2006.01)

(21)(22) Application: **2017130644, 29.08.2017**

(24) Effective date for property rights:
29.08.2017

Registration date:
25.09.2018

Priority:

(22) Date of filing: **29.08.2017**

(45) Date of publication: **25.09.2018** Bull. № 27

Mail address:

**636013, Tomskaya obl., g. Seversk, ul. Slavskogo,
22, kv. 82, Rusakovu Igoryu Yurevichu**

(72) Inventor(s):

**Sofronov Vladimir Leonidovich (RU),
Muslimova Aleksandra Valerevna (RU),
Rusakov Igor Yurevich (RU),
Makaseev Yuriy Nikolaevich (RU),
Molokov Petr Borisovich (RU),
Shamin Viktor Ivanovich (RU),
Makaseev Andrej Yurevich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Sofronov Vladimir Leonidovich (RU),
Muslimova Aleksandra Valerevna (RU),
Rusakov Igor Yurevich (RU),
Makaseev Yuriy Nikolaevich (RU),
Molokov Petr Borisovich (RU),
Shamin Viktor Ivanovich (RU),
Makaseev Andrej Yurevich (RU)**

(54) METHOD OF PROCESSING MONAZITE RAW MATERIALS

(57) Abstract:

FIELD: technological processes.

SUBSTANCE: invention relates to the technology of rare and radioactive elements and can be used to obtain concentrates of rare and rare-earth elements from monazite. Method for processing monazite raw material includes opening the concentrate with molten ammonium bifluoride at a temperature of 195–230 °C for 1.5–2 hours. Resulting fluoride powder is heated with 94–96 % sulfuric acid taken with an excess of 5–10 % at 290–310 °C for 1.5 hours. Resulting sulphate powder is dissolved at 20–80 °C in water for two hours, followed by precipitation of metal hydroxides. Resulting gases after opening are sent for

condensation to separate ammonium bifluoride, the resulting ammonium sulfate and silicon tetrafluoride are fed to produce ammonium bifluoride and white carbon, and precipitation of metal hydroxides is carried out in two stages: at pH 5.4–5.6 for precipitation of hydroxides U, Th, Fe, Zr, Ti, Al and at pH 6.4–6.7 for precipitation of REE hydroxides.

EFFECT: technical result is a reduction in the number of technological redistribution processes of the processing of monazite raw materials with a REE recovery rate of not less than 98_7 %.

4 cl, 3 ex

Изобретение относится к технологии редких и радиоактивных элементов и может быть использовано для получения концентратов редких и редкоземельных элементов из монацита, в том числе монацитового концентрата, хранящегося в Красноуфимске.

Монацитовый концентрат, хранящийся в Красноуфимске, состоит из фосфатов лантаноидов $MePO_4$, которые принято учитывать в форме оксидов Me_2O_3 и оксидов примесных элементов. Анализ опубликованных материалов показывает, что существующие и предлагаемые способы вскрытия материалов, содержащих РЗМ и радионуклиды (в основном Th, Ra, U и др.), имеют ряд существенных недостатков.

Известен способ переработки монацитового концентрата [Зеликман А.Н., Коршунов Б.Г. Металлургия редких металлов. - М.: Металлургия, 1991, с. 352-353], включающий разложение концентрата 96% серной кислотой при 180-200°C, при расходе 250-300% от стехиометрически необходимого количества в течение 2-4 ч, извлечение сульфатов РЗЭ из реакционной массы водным выщелачиванием и обезвреживанием раствора хлоридом бария с последующей ступенчатой нейтрализацией и селективным осаждением фосфатов РЗЭ при pH 2,3. Недостатком способа является низкая степень извлечения РЗЭ и загрязнение редкоземельного продукта трудноотделимыми гидрофосфатами тория, железа, алюминия, титана и кремния.

Известен способ бифторидной переработки редкого редкоземельного минерального сырья [RU 2576710, С22В 34/14, С22В 59/00 Оpub. 10.03.2016 Бюл. №7], содержащего редкоземельные металлы (РЗМ), включающий смешивание порошка исходного сырья с фторирующим реагентом, обработку смеси при нагревании, выщелачивание продукта обработки водой, фильтрацию пульпы с отделением твердого остатка, при этом, обработку сырья ведут при температуре 140-190°C и избыточном давлении с использованием в качестве фторирующего реагента бифторида аммония (NH_4HF_2) и фтористоводородной кислоты, взятой в количестве, достаточном для полного поглощения выделяющегося аммиака, с получением после выщелачивания и фильтрации остатка в виде коллективного концентрата фторидов РЗМ и фильтрата, содержащего соединения основных компонентов и редких металлов сырья.

Недостатком данного способа является неполнота отделения кремния, который при несвоевременном удалении из процесса, в виде диоксида кремния образует коллоиды и гели, делающие невозможным разделение гетерогенных систем.

Известен способ переработки монацитового концентрата [RU 2549412, С01F 17/00, С22В 3/04, С22В 59/00, С22В 60/00. Оpub. 27.04.2015 Бюл. №12], принятый за прототип. Способ включает обработку исходного сырья смесью серной кислоты и фторида аммония при температуре 200-230°C в течение 30-40 минут, очищение полученного продукта от фосфатных и фторидных продуктов методом сублимационной перегонки, водное выщелачивание сульфатов редкоземельных элементов, обезвреживание раствора хлоридом бария, последующее селективное выделение ториевого, уранового, железистого и редкоземельного продукта, при этом выделение редкоземельного продукта осуществляют через стадию осаждения двойных солей редкоземельных элементов сульфатом аммония с последующей конверсией в нитраты редкоземельных элементов через стадии прокаливания, растворения в азотной кислоте и экстракционной очистки от примеси тория.

Недостатками способа являются неполнота отделения кремния и продолжительность его отгонки в серной кислоте. При несвоевременном удалении из процесса диоксида кремния его коллоиды и гели делают невозможным разделение гетерогенных систем. Одновременное наличие тонких гидроксидов алюминия и железа создают разумно непреодолимые условия для процессов фильтрования или центрифугирования.

Задачей настоящего изобретения является упрощение процесса комплексной переработки монацитового концентрата при высокой степени извлечения РЗЭ и чистоты конечного редкоземельного продукта, регенерации бифторида аммония и извлечение кремния.

5 Задача достигается тем, что способ переработки монацитового сырья, включает обработку исходного сырья бифторидом аммония, серной кислотой и водное
10 выщелачивание сульфатов с последующим селективным выделением ториевого и редкоземельных продуктов, при этом, мо-нацитовый концентрат вскрывают расплавленным бифторидом аммония при температуре 195-230°C в течение 1,5-2 ч, образующийся порошок фторидов нагревают с 94-96%-ой серной кислотой, взятой с
15 избытком 5-10%, при 290-310°C в течение 1,5 часа, полученный порошок сульфатов растворяют в воде при 20-80°C в воде в течение двух часов, после чего проводят осаждение гидроксидов металлов. При этом, газы, образующиеся после вскрытия расплавленным бифторидом аммония, направляют на конденсацию с целью выделения
20 бифторида аммония, после взаимодействия с серной кислотой, образующийся сульфат аммония и тетрафторид кремния, поступают на получение бифторида аммония и белой сажи, а осаждение гидроксидов металлов проводят в две стадии: при рН 5,4-5,6, с целью осаждения гидроксидов U, Th, Fe, Zr, Ti, Al и др., и при рН 6,4-6,7 для осаждения гидроксидов РЗМ.

20 **Общее описание технологии**

Монацитовое сырье вскрывают расплавленным бифторидом аммония при температуре 195-230°C в течение 1,5 ч. Образующиеся газы, содержащие часть фосфатов аммония, воду, фосфорную кислоту и часть аммиака и направляются на конденсацию и далее на выделение бифторида аммония.

25 Далее порошок фторидов нагревают при 290-310°C за 1,5 часа с серной кислотой с концентрацией 94-96%, взятой с избытком 5%, с целью разложения фторидов.

На этой стадии продолжается улетучивание фосфатов и фосфорной кислоты. Гексафторсиликат аммония под действием серной кислоты переходит в сульфат аммония и тетрафторид кремния, который поступает в систему нейтрализации с получением
30 бифторида аммония и белой сажи. Введенный избыток серной кислоты необходим для обеспечения полноты выщелачивания сульфатов.

Смесь отходящих газов, содержащая основную часть серной и фосфорной кислоты, поступает на конденсацию и далее хвостовые газы направляют на абсорбцию водой. Конденсат поступает на выделение бифторида аммония, серной и фосфорной кислот.

35 Далее полученный порошок сульфатов растворяют в воде при 20-80°C в воде в течение двух часов, остаточные серная и фосфорная кислота создают кислую среду в репульпаторе. Проводят осаждение гидроксидов металлов в две стадии: при рН 5,5 (осаждение гидроксидов U, Th, Fe, Zr, Ti, Al и др.) и при рН 6,5 - 6,7 (осаждение гидроксидов РЗМ).

40 **Пример 1**

Определяли степень отгонки кремния.

Навеску неизмельченного монацитового сырья (основная фракция (+0,16)-(-0,50) мм) состава, мас. %.: оксиды РЗЭ-44,1; P₂O₅- 19,9; SiO₂-3,4 (причем часть кремния представлена в ростках хаттонита ThSiO₄; ThO₂-6-1; U₃O₈-0,28; смешивали с
45 бифторидом аммония, взятого с недостатком 10% от стехиометрически необходимого. Шихту в стеклоугле-родном тигеле нагревали в муфельной печи до 200°C. Общее время нагрева составило 2 часа. В течение первого часа масса представляла собой расплав, еще через 1 час - сыпучий продукт. После охлаждения тигля в полученный порошок

добавляли 92% серную кислоту с 10% избытком от стехиометрически необходимого по отношению к исходному концентрату. Полученную массу выдерживали при температуре 280°C в течение двух часов, после чего тигель охлаждали. Провели анализ полученного продукта рентгенофлуоресцентным методом для определения степени отгонки кремния, которая составила 82%. Пример 2

Определяли степень извлечения РЗЭ.

Навеску неизмельченного монацитового сырья смешивали с бифторидом аммония, взятого с избытком 5-10% от стехиометрически необходимого (монацит: бифторид аммония =1:1). Шихту в стелюгле-родном тигеле помещали в муфельную печь, нагретую до 200°C. Продолжительность процесса нагревания варьировали от 1,0 часа до 2,5 часов. По окончании процесса отбирали аналитические пробы массой 1 г, выщелачивали в 40 см³ горячей воды в течение 30 минут для удаления непрореагировавшего бифторида аммония и растворимых фторамоновых комплексов, и проводили анализ нерастворенного остатка на содержание фтора. Степень фторирования достигала 80% при ведении процесса 1,5 часа, дальнейшее увеличение времени процесса не приводило к значительному увеличению степени фторирования.

К продукту, полученному после взаимодействия монацитового концентрата с бифторидом аммония 1,5 ч, добавляли 96% серную кислоту с избытком 5% от стехиометрически необходимого, и проводили сульфатизацию до получения порошкообразного продукта в течение 1,5 ч при 300°C. Из полученного продукта выщелачивали сульфаты РЗЭ при температуре 20°C и Т:Ж=1:3 в течение двух часов. Степень выщелачивания РЗМ составила 98,7% при продолжительности нагревания 1 час, а при продолжительности нагревания 2 и 2,5 час - 99%.

Пример 3

Навеску неизмельченного монацитового сырья смешивали с бифторидом аммония, взятого с избытком 5-10% от стехиометрически необходимого. Шихту выдерживали в муфельной печи в течение 2 часов. Варьировали температурой процесса от 170 часа до 250°C. По окончании процесса отбирали аналитические пробы массой 1 г, выщелачивали в 40 см³ горячей воды в течение 30 минут для удаления непрореагировавшего бифторида аммония и растворимых фторамоновых комплексов, и проводили анализ нерастворенного остатка на содержание фтора. В интервале температур 195-230°C степень фторирования изменялась в пределах 78-83%, при 170°C составляла 42%, при 250°C - 65%.

К продукту, полученному при взаимодействии бифторида аммония и монацитового концентрата при 210°C, добавили 92% серную кислоту с избытком 5% от стехиометрически необходимого (исходный концентрат: серная кислота =1:1,2 г), и провели сульфатизацию до получения порошкообразного продукта в течение 1,5 ч при 300°C. Из полученного продукта выщелачивали сульфаты РЗЭ при температуре 20°C и отношении Т:Ж=1:3 в течение двух часов. Степень выщелачивания РЗМ составила 98,9%.

Таким образом, из приведенных примеров следует, что предлагаемый способ позволяет уменьшить количество технологических переделов процесса переработки монацитового концентрата при степени извлечения РЗЭ не ниже 98,7%. Кроме того, предлагаемый способ позволяет часть бифторида аммония возвращать в начало процесса и кроме концентратов в виде гидроксидов РЗЭ получать востребованный на рынке продукт - белую сажу.

(57) Формула изобретения

1. Способ переработки монацитового сырья, включающий обработку исходного сырья вскрытием с использованием бифторида аммония и серной кислоты и водное выщелачивание с растворением сульфатов с последующим селективным выделением ториевого и редкоземельных продуктов, отличающийся тем, что монацитовый концентрат вскрывают расплавленным бифторидом аммония при температуре 195-230°C в течение 1,5-2 ч, образующийся порошок фторидов нагревают с 94-96%-ной серной кислотой, взятой с избытком 5-10%, при 290-310°C в течение 1,5 часа, полученный порошок сульфатов растворяют в воде при 20-80°C в течение двух часов, после чего проводят селективное выделение ториевого и редкоземельных продуктов осаждением гидроксидов металлов.

2. Способ по п. 1, отличающийся тем, что газы, образующиеся после вскрытия расплавленным бифторидом аммония, направляют на конденсацию для выделения бифторида аммония.

3. Способ по п. 1, отличающийся тем, что после взаимодействия с серной кислотой образующийся сульфат аммония и тетрафторид кремния поступают на получение бифторида аммония и белой сажи.

4. Способ по п. 1, отличающийся тем, что осаждение гидроксидов металлов проводят в две стадии, включающие осаждение при рН 5,4-5,6 гидроксидов U, Th, Fe, Zr, Ti и Al и при рН 6,4-6,7 гидроксидов редкоземельных металлов.

20

25

30

35

40

45