



РЕСПУБЛИКА КАЗАХСТАН

(19) **KZ** (13) **B** (11) **33054**

(51) **C22B 59/00** (2006.01)

C22B 1/06 (2006.01)

МИНИСТЕРСТВО ЮСТИЦИИ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21) 2016/1163.1

(22) 13.05.2015

(45) 03.09.2018, бюл. №33

(31) 61/993,932; 14/708,131

(32) 15.05.2014; 08.05.2015

(33) US; US

(85) 14.12.2016

(86) PCT/BR2015/000068 13.05.2015

(72) ТЕЙШЕЙРА, Леандру Аугусту Вьяна (BR);
СИЛВА, Руберлан Гомес (BR)

(73) ВАЛЕ С.А. (BR)

(74) Тусупова Меруерт Кырыкбаевна; Дюсенов
Еркебулан Рамазанович

(56) US 2013/0336856 A1, 19.12.2013&RU2618975
C2, 11.05.2017

AU 2008286599 B2, 18.11.2010

(54) **СПОСОБ ИЗВЛЕЧЕНИЯ
РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ**

(57) Заявка относится к способу извлечения редкоземельных элементов и удаления тория из монацит- или бастнезитсодержащих руд или отходов обогащения руд и промышленных отходов, содержащих переменное количество редкоземельных элементов в виде оксидов, фосфатов, карбонатов или сульфатов, включающему (i) управляемое смешивание серной кислоты и материала, содержащего редкоземельные элементы, и (ii) выщелачивание водой при управляемых условиях.

(19) KZ (13) B (11) 33054

ОБЛАСТЬ ТЕХНИКИ, К КОТОРОЙ ОТНОСИТСЯ ИЗОБРЕТЕНИЕ

[001] Настоящее изобретение относится к системе и способу извлечения редкоземельных элементов из монацитовых руд, бастнезитовой руды, отходов обогащения руд или промышленных отходов, содержащих редкоземельные элементы в виде оксидов, фосфатов, сульфатов или карбонатов.

ПРЕДПОСЫЛКИ ИЗОБРЕТЕНИЯ

[002] Обычный способ выщелачивания редкоземельных элементов требует большого количества кислоты, так как некоторые редкоземельные элементы могут быть связаны с железо- и алюминийсодержащими материалами. Монацитовые и бастнезитовые руды и железные отходы, содержащие редкоземельные элементы, являются примером таких типов материалов, и их состав приводит к высокому потреблению кислоты, поскольку железо и алюминий также ответственны за потребление кислоты. Эти процессы часто являются практически нецелесообразными.

[003] В публикации Gupta, S. K. and Krishnamurthy, Extractive Metallurgy of Rare Earths, CRC press, раскрываются обычные варианты переработки редкоземельных элементов. Обработку серной кислотой обычно осуществляют в две стадии, используя 93%-ую кислоту, температуры от 210°C до 230°C и растворение сульфатов редкоземельных элементов путем добавления воды. С помощью этого способа, в зависимости от соотношения кислота/руда, температуры и концентрации, либо торий, либо редкоземельные элементы могут выборочно переводиться в раствор, либо и торий, и редкоземельные элементы могут переводиться в раствор полностью. Поскольку реакция является сильно экзотермической, существует ограничение на добавление кислоты, но ниже 200°C реакция протекает очень медленно. В каустическом процессе, после завершения реакции, смесь охлаждают до 70°C и разбавляют приблизительно в десять раз холодной водой. Соли редкоземельных элементов и тория остаются в растворе, а нерастворимая часть быстро осаждается вследствие высокой плотности. Содержащийся в руде фосфат извлекается в качестве коммерческого побочного продукта, тринатрийфосфата, в начале технологической схемы, и это было главным привлекательным моментом для коммерческого использования этого процесса. В обычной промышленной практике монацит мелкого помола подвергают воздействию 60-70%-го раствора гидроксида натрия при температуре 140-150°C. В советской практике измельчение и щелочное выщелачивание выполняют в один этап, и это дает примерно 50% экономии в расходе едкого натра. Крумгольц (1957) достиг чистого разделения путем выщелачивания руды каустической содой при 170°C под давлением в несколько атмосфер. Смешанный редкоземельный кек гидроксида тория обрабатывали для выделения редкоземельных элементов и тория множеством способов. Документ US 13/887027 на имя Vale S.A. раскрывает систему и способ извлечения редкоземельных элементов, в

которых редкоземельные элементы могут быть выборочно извлечены из железосодержащих минералов. Однако этот процесс требует длительного времени пребывания в печи и обычно не обеспечивает удовлетворительных результатов для руды с высоким содержанием кремнезема.

[004] Публикация Кристофа Паулика (Christoph Pawlik), Recovery of Rare Earth Elements from Complex and Low Grade Deposits, Uranium-REE conference, May 2013, ALTA 2013, Perth, Australia, (Uranium-REE Conference in Perth, Australia) раскрывает обзор по технологии редкоземельных элементов, особенно для низкосортных редкоземельных руд. Паулик упоминает зависимость от минералогии и несколько возможных вариантов технологических маршрутов, предлагая преобразование редкоземельных элементов в сульфаты, при котором руду смешивают с концентрированной серной кислотой при температурах от 150°C до 250°C. Однако этот способ требует большого количества кислоты вследствие того, что в реакцию вступает большая часть железа и алюминия, превращаясь в сульфаты.

[005] Патент FR2826667, процитированный как предшествующий US13/887027, раскрывает первую стадию выщелачивания серной кислотой, добавляемой к руде, с последующими этапами кальцинирования/прокаливания (обжига), проводимыми при повышенной температуре. В этом документе также были описаны этапы осаждения/экстракции/выделения. Это изобретение имеет несколько недостатков, таких как высокое потребление кислоты и необходимость в очень высоких температурах. Используемый механизм включает преобразование всех веществ в руде в сульфаты (включая примеси) и разложение их при высоких температурах на нерастворимые оксиды с выделением SO_x. Это изобретение стремится к сокращению количества добавляемых примесей, но все еще нуждается в большом количестве добавляемой серной кислоты и в высоких температурах для разложения некоторых из образовавшихся сульфатов. Этим оно отличается от настоящего изобретения, которое имеет более низкое потребление кислоты, более низкую температуру и меньшее время в печи.

[006] Кроме того, вышеупомянутые документы не описывают условия процесса, селективный пиролиз и механизм реакций для лучшего управления результатом.

[007] Настоящее изобретение предлагает систему и способ, нацеленные на уменьшение времени пребывания в печи, увеличение эффективности на руде с высоким содержанием кремнезема, обеспечение извлечения серы во время стадии пиролиза и снижения расхода серной кислоты. Стадия управляемого смешивания обеспечивает возможность преобразования редкоземельных элементов при низкой температуре, что является важным для руды с высоким содержанием кремнезема, и, следовательно, увеличения извлечения редкоземельных элементов и снижения времени пребывания в печи. SO₃

высвобождается во время стадии селективного пиролиза, увеличивая преобразование оксида железа и алюминия в сульфатах, повышая вероятность столкновения между сульфатами железа/алюминия и редкоземельным соединением, увеличивая преобразование и извлечение сульфата редкоземельных элементов. Продукты пиролиза легко выщелачиваются, поскольку большинство из них представляют собой оксиды.

СУЩНОСТЬ ИЗОБРЕТЕНИЯ

[008] Настоящее изобретение относится к способу извлечения редкоземельных элементов (лантан, церий, празеодим, неодим, прометий, самарий, европий, гадолиний, тербий, диспрозий, гольмий, эрбий, туллий, иттербий, лютеций, итрий и скандий) из монацит- или бастнезит-содержащих руд или отходов обогащения руд и промышленных отходов, содержащих переменное количество редкоземельных элементов в виде оксидов, фосфатов, карбонатов или сульфатов, а также железо или алюминий.

[009] Способ по настоящему изобретению содержит следующие стадии: (i) обогащение руды, (ii) газовая сульфатизация для извлечения серы, (iii) управляемое смешивание, (iv) селективный пиролиз и (v) выщелачивание водой для растворения сульфатов редкоземельных элементов. В настоящем изобретении управление механизмом реакции представляет собой ядро способа, отраженное в стадии управляемого смешивания и стадии пиролиза.

[0010] В одном аспекте настоящего изобретения стадия извлечения серы может быть необязательной.

[0011] В другом аспекте, в качестве дополнительной стадии, газообразный SO_3 может использоваться на стадии сульфатизации, реакции газ-твердое, которая протекает перед стадией управляемого смешивания. Эта стадия частично преобразует часть рудных компонентов в сульфаты, уменьшая общее потребление кислоты. Газообразный SO_3 может также улавливаться с использованием установки производства серной кислоты, если она доступна на месте.

КРАТКОЕ ОПИСАНИЕ ЧЕРТЕЖЕЙ

[0012] Настоящее изобретение будет теперь описано более подробно со ссылками на прилагаемые чертежи, на которых:

[0013] Фиг.1 показывает увеличение извлечения редкоземельных элементов за счет использования стадии управляемого смешивания для богатой кремнеземом руды по настоящему изобретению по сравнению с публикацией US 13/887027.

[0014] Фиг.2 показывает уменьшение примесей в выщелоченном растворе при применении селективного пиролиза в соответствии с настоящим изобретением.

[0015] Фиг.3 показывает увеличение извлечения редкоземельных элементов во время управляемого смешивания как функцию времени смешивания в соответствии с настоящим изобретением.

[0016] Фиг.4 показывает уменьшение времени пиролиза из-за стадии управляемого смешивания

для богатых кремнеземом материалов в соответствии с настоящим изобретением.

[0017] Фиг.5 показывает влияние температуры пиролиза на разложение сульфатов редкоземельных элементов в соответствии с настоящим изобретением.

[0018] Фиг.6 показывает влияние температуры пиролиза на разложение сульфата трехвалентного железа в соответствии с настоящим изобретением.

[0019] Фиг.7 показывает влияние температуры пиролиза на разложение сульфата тория в соответствии с настоящим изобретением.

[0020] Фиг.8 показывает термодинамическую диаграмму разложения сульфата железа, в виде безводного сульфата трехвалентного железа, сульфата двухвалентного железа и гидратированных вариантов, в соответствии с настоящим изобретением.

[0021] Фиг.9 показывает термодинамическую диаграмму для безводных и гидратированных сульфатов редкоземельных элементов. Рассчитана с помощью программного обеспечения.

[0022] Фиг.10 показывает образование газообразного SO_x во время нагревания образца в соответствии с настоящим изобретением. Эти результаты были оценены с помощью материального баланса.

[0023] Фиг.11 показывает увеличение извлечения редкоземельных элементов с увеличением температуры управляемого смешивания в соответствии с настоящим изобретением.

[0024] Фиг.12 показывает блок-схему в соответствии с настоящим изобретением, включающую в себя все необязательные стадии, обозначенные пунктирными линиями. В варианте 1 газообразный SO_3 улавливается с помощью сульфатизации типа твердое-газ перед стадией управляемого смешивания; а в варианте 2 газообразный SO_3 улавливается посредством преобразования в жидкую H_2SO_4 на установке производства серной кислоты.

ПОДРОБНОЕ ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

[0025] Настоящее изобретение относится к способу извлечения редкоземельных элементов из монацитовой руды, бастнезитовой руды, отходов обогащения руд или промышленных отходов, содержащих редкоземельные элементы.

[0026] В одном аспекте настоящее изобретение относится к эффективности при удалении и отделении тория от редкоземельных элементов, причем технологический маршрут потребляет небольшое количество серной кислоты, позволяя использовать низкосортную (бедную) руду и отходы.

[0027] В другом аспекте настоящее изобретение предлагает усовершенствования раскрытого в US 13/887027 способа. Редкоземельные элементы могут быть представлены как фосфаты, оксиды или сульфаты.

[0028] Начальная стадия настоящего изобретения охватывает этапы физического обогащения, нацеливаясь на увеличения содержания

редкоземельных элементов. После стадии уменьшения размера частиц для высвобождения редкоземельных элементов имеет место другая стадия физического обогащения с тем, чтобы повысить качество материала, особенно важная для бедной руды или отходов, поскольку она уменьшает стоимость переработки на тонну перерабатываемого материала. Повышение содержания редкоземельных элементов может быть достигнуто классификацией по размеру частиц (например, классификацией с помощью сит или циклона), гравитационной классификацией или флотацией. Эта стадия является необязательной и зависит от природы и состава материала.

[0029] Материал затем передается в мешалку, и к нему добавляется серная кислота. Эта стадия является важной для конечной эффективности всего процесса, в частности, для отходов или руды, содержащей большое количество кремнезема. Преобразование редкоземельных элементов в сульфаты начинается на этой стадии.

[0030] Фиг.1 показывает разницу в эффективности, получаемой в том случае, когда применяется описанный в US 13/887027 процесс, по сравнению с настоящим изобретением, в котором используется стадия управляемого смешивания. Настоящее изобретение также дает раствор с более низкой концентрацией примесей, получаемый путем выщелачивания материала после пиролиза в печи, как можно увидеть на Фиг.2.

[0031] Более чем 50% редкоземельных элементов преобразуются в сульфаты на стадии управляемого смешивания, позволяя иметь технологический маршрут, содержащий только

стадию управляемого смешивания и стадию водного выщелачивания. Фиг.3 показывает уровень извлечения редкоземельных элементов как функцию времени смешивания. Более энергичное смешивание обеспечивает лучшие результаты. Время смешивания может составлять в диапазоне от 5 до 240 минут, предпочтительно от 5 до 45 минут. Таблица 1 показывает те реакции, которые могут происходить во время этой стадии и во время нагревания. Кинетика реакций может быть улучшена за счет температуры, как можно заметить на Фиг.11. Добавляют достаточное количество серной кислоты для того, чтобы она прореагировала с редкоземельными элементами и первичными потребителями кислоты, такими как щелочные и щелочноземельные металлы. Эти элементы реагируют необратимо, и потребляемая сера не может быть регенерирована. Большая часть железа и алюминия не ответственна за потребление кислоты. В некоторых случаях может быть достигнуто более чем 80%-ое извлечение редкоземельных элементов только за счет применения стадий управляемого смешивания и водного выщелачивания. Стадия управляемого смешивания обеспечивает необходимый контакт между серной кислотой (добавляемой в небольшом количестве) и целевым материалом, а также контакт между сульфатами железа и алюминия и редкоземельными соединениями, твердофазную реакцию, показанную в Таблице 1. Стадия управляемого смешивания может быть осуществлена в оборудовании различных типов, например, но не ограничиваясь этим, в шнек-смесителе или в интенсивном смесителе.

ТАБЛИЦА 1

	Высокая вероятность	Низкая вероятность
Реакции, которые могут протекать при температурах от комнатной температуры до 80°C (стадия управляемого смешивания)		
$2\text{REEPO}_4 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{REE}_2(\text{SO}_4)_3 + 2\text{H}_3\text{PO}_4$	X	-
$\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 3\text{H}_2\text{O}$	X	-
$\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 3\text{H}_2\text{O}$	X	-
$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 3\text{CaSO}_4 + 2\text{H}_3\text{PO}_4$	X	-
$\text{MgO} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{MgSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$	X	-
$\text{MnO} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{MnSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$	X	-
$\text{ThO}_2 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Th}(\text{SO}_4)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	X	-
$\text{U}_3\text{O}_8(\text{ТВ}) + 4\text{H}_2\text{SO}_4(\text{Ж}) \rightarrow 2\text{UO}_2\text{SO}_4(\text{ТВ}) + \text{U}(\text{SO}_4)_2 + 4\text{H}_2\text{O}(\text{Ж})$	X	-
$\text{CaO} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{CaSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$	X	-
$\text{K}_2\text{O} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$	X	-
$2\text{REEPO}_4 + \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \rightarrow \text{REE}_2(\text{SO}_4)_3 + 2\text{FePO}_4$	-	X
$2\text{REEPO}_4 + \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \rightarrow \text{REE}_2(\text{SO}_4)_3 + 2\text{AlPO}_4$	-	X
$2\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \rightarrow 2\text{FePO}_4 + 3\text{H}_2\text{SO}_4$	-	X
$2\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \rightarrow 2\text{AlPO}_4 + 3\text{H}_2\text{SO}_4$	-	X
Реакции, которые могут протекать при температурах от 80°C до 720°C (стадия пиролиза)		

$\text{REE}_2(\text{SO}_4)_3 \rightarrow \text{REE}_2\text{O}_3+3\text{SO}_3$	-	X
$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3+3\text{SO}_3$	X	-
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3+3\text{SO}_3$	-	X
$\text{Th}(\text{SO}_4)_2 \rightarrow \text{ThO}_2+2\text{SO}_3$	X	-
$2\text{REEPO}_4+\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \rightarrow \text{REE}_2(\text{SO}_4)_3+2\text{FePO}_4$	X	-
$2\text{REEPO}_4+\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \rightarrow \text{REE}_2(\text{SO}_4)_3+2\text{AlPO}_4$	X	-
$\text{CaF}_2+\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{CaSO}_4+2\text{HF}$	X	-
$\text{SiO}_2+4\text{HF} \rightarrow \text{SiF}_4+2\text{H}_2\text{O}$	X	-
$\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{H}_2\text{O}+\text{SO}_3$	-	X
Реакции, которые могут протекать при температурах выше 720°C (стадия пиролиза)		
$\text{REE}_2(\text{SO}_4)_3 \rightarrow \text{REE}_2\text{O}_3+3\text{SO}_3$	X	-
$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3+3\text{SO}_3$	-	X
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3+3\text{SO}_3$	X	-
$\text{Th}(\text{SO}_4)_2 \rightarrow \text{ThO}_2+2\text{SO}_3$	-	-
$\text{MgSO}_4 \rightarrow \text{MgO}+\text{SO}_3$	-	X
$3\text{U}(\text{SO}_4)_2(\text{ТВ})+\text{O}_2 \rightarrow \text{U}_3\text{O}_8(\text{ТВ})+6\text{SO}_3(\text{г})$	X	-
$\text{MnSO}_4 \rightarrow \text{MnO}+\text{SO}_3$	X	-

REE=PЗЭ

[0032] Следующей стадией является стадия пиролиза, на которой используется подходящая печь. Температура на данной стадии должна составлять от 650°C до 750°C, предпочтительно, от 680°C до 720°C. Главной целью стадии пиролиза является разложение сульфатов вредных элементов, таких как сульфаты железа, алюминия и тория.

[0033] На стадии пиролиза твердофазные реакции между сульфатами и фосфатами ускоряются из-за повышения кинетики. При температурах выше чем 335°C непрореагировавшая серная кислота разлагается, образуя газообразный SO_3 . Газообразный SO_3 течет через печь, реагируя с оксидами и образуя больше сульфатов, которые будут реагировать с фосфатами, увеличивая эффективность извлечения. Больше газообразного SO_3 образуется посредством разложения вредных сульфатов, таких как сульфаты железа, алюминия и тория, при близких к 650°C температурах, как проиллюстрировано на Фиг.10. Фиг.5 показывает температурный предел разложения сульфатов редкоземельных элементов. Фиг.6 показывает разложение сульфата железа (и последующее выделение газообразного SO_3). Разница в температурах разложения сульфатов редкоземельных элементов и сульфата железа является главным фактором селективности процесса.

[0034] Фиг.7 показывает разложение сульфата тория, которое приводит к уменьшенной растворимости тория во время стадии выщелачивания.

[0035] SO_3 , выделяющийся во время стадии пиролиза, может быть уловлен и повторно использован в способе. Эта регенерация может привести к значительному уменьшению потребления серной кислоты, делая технологический процесс более экономически привлекательным. SO_3 может быть уловлен из выходящего печного газа и может быть отправлен на установку по производству серной кислоты для преобразования в серную кислоту. Он может также использоваться для приведения в контакт с подаваемым материалом перед стадией

управляемого смешивания. SO_3 реагирует с оксидами, такими как оксиды кальция, магния и редкоземельных элементов, образуя сульфаты и уменьшая потребление кислоты на последующей стадии. Если присутствует достаточное количество воды, также может иметь место преобразование фосфата, приводящее к преобразованию редкоземельных элементов, присутствующих в виде фосфатов, в сульфаты. Вода может быть добавлена к содержащему SO_3 газовому потоку, или же может быть добавлена непосредственно к подаваемому материалу. Другим возможным источником воды являются соединения, образующие при их разложении воду, присутствующие в подаваемом материале. Одним примером такого случая является вода, высвобождаемая гетитом, присутствующим в некоторых рудах. Такие возможности регенерации и повторного использования SO_3 показаны на Фиг.12 вместе с полной блок-схемой способа.

[0036] Селективное разложение сульфатов зависит от формы гидратации образовавшегося сульфата, и, следовательно, от формы гидратации начального материала. Фиг.8 показывает термодинамические вычисления температуры разложения как функции степени гидратации, имеющейся в соединениях сульфата железа. Если окно разложения гидратированных соединений перекрывается, может потребоваться предварительный подогрев. То же самое явление происходит и с сульфатами редкоземельных элементов. Теоретическая температура разложения представляет собой температуру, при которой свободная энергия Гиббса равна нулю.

[0037] Прореагировавший материал идет на стадию выщелачивания водой с управляемым значением pH в диапазоне от 1,5 до 2,0. Этот процесс может протекать при температурах ниже 50°C, предпочтительно при комнатной температуре. Концентрация пульпы может составлять в диапазоне 5-40%, предпочтительно 10-20%.

[0038] Другие последующие стадии, такие как очистка и осаждение редкоземельных элементов, известны специалистам в данной области техники. Одной из возможностей является управление

значением рН для удаления загрязнений и осаждения редкоземельных элементов в виде оксалатов, хлоридов, двойных сульфатов или гидроксидов.

ПРИМЕРЫ

[0039] Следующие примеры предназначены для иллюстрирования настоящего изобретения и не должны рассматриваться как ограничивающие его. Очевидно, что специалистом в данной области техники могут быть проделаны различные модификации в способе по изобретению и в выборе реагентов без отступления от объема настоящего изобретения.

[0040] Пример 1: Богатые редкоземельные руды, используемые в испытаниях, могут быть подразделены на бедные кремнеземом руды и богатые кремнеземом руды. Бедную кремнеземом руду обогащали для того, чтобы отделить частицы с размерами менее 74 мкм, богатые редкоземельными элементами. Обогащение этой руды включает в себя просеивание через сито с ячейками размером 1/4 дюйма, измельчение более грубых фракций минимум до 1/4 дюйма, смешивание с мелочью, прошедшей через сито с ячейками размером 1/4 дюйма, скрубберную очистку смеси в течение 30

минут и классифицирование в гидроциклонах с размером отсечения 74 мкм. Фракцию ниже 74 мкм высушивали и использовали в испытаниях на извлечение редкоземельных элементов. Содержание редкоземельных элементов во фракции ниже 74 мкм увеличивалось в 1,68 раза для литотипа 1, в 1,88 раза для литотипа 2 и в 1,67 раза для литотипа 3. Богатый кремнеземом материал размалывали до размера частиц менее 300 мкм, сушили и использовали для осуществления испытаний.

[0041] Пример 2: 225,98 г обогащенной руды или литотипа 1, высушенной и с размером 100% частиц ниже 74 мкм, проанализировали и смешали с 47,78 г серной кислоты (с концентрацией 98 мас.%). Соотношение серная кислота/обогащенная руда было равно 211 кг/т. Кислоту добавляли к образцу при скорости смешивания 100-200 Гц в течение 15 мин. Сульфатированную руду выдерживали в муфельной печи при 700°C в течение 4 часов. Обоженную сульфатированную руду охлаждали до комнатной температуры. Этот материал выщелачивали и отфильтровывали под вакуумом для получения «богатого редкоземельными элементами сернокислого раствора». Результаты показаны в Таблице 2.

Таблица 2

Результаты испытаний на извлечение редкоземельных элементов с литотипом 1

	Обогащенная руда (<74 мкм) (Твердая)	Сухой кек (Твердый)					
Масса (г)	225,98	196,65					
Химические анализы (мас.% для твердых веществ и мг/л для жидкостей)							
REO (редкоземельные оксиды)	4,26	0,88					
Fe ₂ O ₃	36,87	42,20					
Al ₂ O ₃	5,59	5,74					
SiO ₂	19,00	21,82					
P ₂ O ₅	4,00	4,38					
MnO ₂	1,00	0,56					
CaO	0,63	0,50					
MgO	0,45	0,31					
Извлечение (мас.%)							
REO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO	P ₂ O ₅	MnO	CaO	MgO
82,10	0,39	10,61	0,05	4,72	51,46	31,15	40,30

[0042] Было извлечено 82,10% исходных REO и лишь 0,39% исходного Fe₂O₃, главного вредного компонента в обогащенной руде, с низким расходом серной кислоты на тонну обогащенной руды (211 кг/т). Баланс сульфата показал, что 60% всего сульфата в смеси руда плюс концентрированная серная кислота было потеряно во время пиролиза в муфельной печи в виде газообразного SO₃. Эти газы могут использоваться для реагирования с

подаваемой рудой перед реакцией с серной кислотой.

[0043] Пример 3: 200,38 г обогащенной руды или литотипа 2, высушенной и с размером 100% частиц ниже 74 мкм, проанализировали и смешали с 68,13 г серной кислоты (с концентрацией 98 мас.%). Соотношение серная кислота/обогащенная руда было равно 340 кг/т. Использовалась та же самая процедура, что и в Примере 2. Результаты показаны в Таблице 3.

Таблица 3

Результаты испытаний на извлечение редкоземельных элементов с литотипом 2

	Обогащенная руда (<74 мкм) (Твердая)	Сухой кек (Твердый)					
Масса (г)	200,38	157,64					
Химические анализы (мас.% для твердых веществ и мг/л для жидкостей)							
REO (редкоземельные оксиды)	4,70	1,43					
Fe ₂ O ₃	31,18	38,30					
Al ₂ O ₃	5,97	6,43					
SiO ₂	19,48	24,70					
P ₂ O ₅	7,46	8,96					
MnO ₂	1,24	0,61					
CaO	5,38	5,29					
MgO	4,82	1,69					
Извлечение (мас.%)							
REO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	MnO ₂	CaO	MgO
76,10	3,36	15,31	0,21	5,53	61,51	22,68	72,42

[0044] Наблюдалась высокая степень извлечения содержащегося оксида магния. Минералы, содержащиеся в своем составе магнии, легко реагируют с серной кислотой. Было извлечено 76,10% исходных REO и лишь 3,36% исходного Fe₂O₃, главного вредного компонента в обогащенной руде, со средним расходом серной кислоты на тонну обогащенной руды (340 кг/т). Баланс сульфата показал, что 19% всего сульфата в смеси руда плюс концентрированная серная кислота было потеряно во время пиролиза в муфельной печи

в виде газообразного SO₃. Эти газы могут использоваться для реагирования с подаваемой рудой перед реакцией с серной кислотой.

[0045] Пример 4: 200,68 г обогащенной руды или литотипа 3, высушенной и с размером 100% частиц ниже 74 мкм, проанализировали и смешали с 50,74 г серной кислоты (с концентрацией 98 мас.%). Соотношение серная кислота/обогащенная руда было равно 250 кг/т. Использовалась та же самая процедура, что и в Примере 2. Результаты показаны в Таблице 4.

Таблица 4

Результаты тестов извлечения редкоземельных элементов с литотипом 3

	Обогащенная руда (<74 мкм) (Твердая)	Сухой кек (Твердый)					
Масса (г)	203,68	155,56					
Химические анализы (мас. % для твердых веществ и мг/л для жидкостей)							
REO (редкоземельные оксиды)	4,86	1,64					
Fe ₂ O ₃	34,39	44,00					
Al ₂ O ₃	5,28	5,30					
SiO ₂	17,43	22,80					
P ₂ O ₅	6,24	6,92					
MnO ₂	1,22	0,70					
CaO	2,22	1,83					
MgO	1,59	0,73					
Извлечение (мас.%)							
REO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	MnO ₂	CaO	MgO
74,23	2,26	23,32	0,13	15,34	56,38	37,32	65,22

[0046] Было извлечено 74,23% исходных REO и лишь 2,26% исходного Fe₂O₃, главного вредного компонента в обогащенной руде, с низким расходом серной кислоты на тонну обогащенной руды (250 кг/т). Баланс сульфата показал, что 18% всего сульфата в смеси руда плюс концентрированная серная кислота было потеряно во время пиролиза в муфельной печи в виде газообразного SO₃. Эти газы

могут использоваться для реагирования с подаваемой рудой перед реакцией с серной кислотой.

[0047] Пример 5 - улавливание и повторное использование SO₃ (г), образующегося во время стадии пиролиза

[0048] Руду, содержащую 4,7% редкоземельных элементов (в виде оксидов), приводили в контакт с

потоком SO_3 (г), образующимся в результате разложения серной кислоты 104%. Образец руды поддерживали при 50°C . Начальный состав руды показан в таблице 5.

Таблица 5

Начальный состав руды

S (%)	Al_2O_3 (%)	TiO_2 (%)	CaO (%)	Fe_2O_3 (%)	MgO (%)	P_2O_5 (%)	Si (%)	ThO_2 (млн ⁻¹)	Редкоземельные элементы (в виде оксидов)%
0,013	5,86	11,42	4,95	30,14	4,50	6,65	8,51	198,16	4,7

[0049] SO_3 получали путем нагревания дымящейся серной кислоты, как показано в Таблице 6.

Таблица 6

Условия получения SO_3

Время (мин)	Температура ($^\circ\text{C}$)
10	109,1
20	136,7
30	152
40	169
50	170
60	175,3
70	184,5
80	189,6
90	206,1
100	221,6

[0050] После контакта с газом руду выщелачивали в воде при управляемых условиях. Руда имела свою естественную влажность. Таблица 7 показывает достигнутые уровни извлечения.

Таблица 7

Результаты извлечения после контакта руды с потоком газообразного SO_3 .

Извлечение редкоземельных элементов	40%
Извлечение Fe	17%
Извлечение Al	23%
Извлечение Si	1%
Извлечение Th	39%
Извлечение U	43%
Извлечение P	27%
Извлечение Mn	36%
Извлечение Mg	15%
Извлечение K	12%
Извлечение Ba	0%
Извлечение Ti	3%
Извлечение Ca	38%

[0051] Пример 6: 137,01 г богатой кремнеземом руды, высушенной и с размером 100% частиц ниже 300 мкм, проанализировали и смешали с 27,41 г серной кислоты (с концентрацией 98 мас.%). Соотношение серная кислота/обогащенная руда было равно 200 кг/т. Серная кислота медленно прибавляли на руду при перемешивании с частотой 100 Гц. Затем скорость вращения увеличили до более чем 300 Гц на 5 минут, а после этого уменьшили до 200 Гц и продолжали перемешивание в течение 240 минут. Сульфатированную руду

выдерживали в муфельной печи при 700°C в течение 30 минут. Обоженную сульфатированную руду охлаждали до комнатной температуры. Затем ее выщелачивали, а пульпу фильтровали под вакуумом для получения богатого редкоземельными элементами сернокислого раствора и промытого влажного кека. Оба потока взвешивали. Богатый редкоземельными элементами раствор проанализировали, и результаты показаны в Таблице 8.

Таблица 8

Результаты испытаний на извлечение редкоземельных элементов из богатой кремнеземом руды (100% <300 мкм, реакция с серной кислотой + пиролиз в муфельной печи)

	Обогащенная руда (<300 мкм) (Твердая)	Сухой кек (Твердый)					
Масса (г)	137,01	120,15					
Химические анализы (мас.% для твердых веществ и мг/л для жидкостей)							
REO (редкоземельные оксиды)	4,97	0,83					
Fe ₂ O ₃	7,54	8,05					
Al ₂ O ₃	0,24	0,25					
SiO ₂	71,50	79,00					
P ₂ O ₅	3,59	4,03					
MnO ₂	0,75	0,56					
CaO	1,76	1,57					
MgO	0,025	0,001					
Извлечение (мас.%)							
REO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	MnO ₂	CaO	MgO
85,34	6,25	8,88	0,02	1,54	35,35	22,19	97,18

[0052] В соответствии с таблицей 8 было извлечено 85,34% исходных REO и лишь 6,25% исходного Fe₂O₃, главного вредного растворимого компонента. Было использовано низкое количество серной кислоты на тонну обогащенной руды (200 кг/т).

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ извлечения редкоземельных элементов и удаления тория из монацит- или бастнезитсодержащих руд или отходов обогащения руд и промышленных отходов, содержащих переменное количество редкоземельных элементов в виде оксидов, фосфатов, карбонатов или сульфатов, включающий (i) управляемое смешивание серной кислоты и материала, содержащего редкоземельные элементы, и (ii) выщелачивание водой при управляемых условиях, при этом материал, покидающий стадию управляемого смешивания, подвергают стадии пиролиза в печи, если требуется удаление железа, алюминия или тория, с температурами в диапазоне от 650°C до 750°C, отличающийся тем, что содержащий SO₃ газ, покидающий стадию пиролиза, улавливают и приводят в контакт с поступающим исходным материалом, содержащим редкоземельные элементы, перед стадией управляемого смешивания.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что количество добавляемой серной кислоты пропорционально только количеству

редкоземельных элементов, щелочных и щелочноземельных металлов, с избытком 5-10%.

3. Способ по п.1, отличающийся тем, что время смешивания составляет от 5 до 240 минут.

4. Способ по п.3, отличающийся тем, что время смешивания составляет от 5 до 45 минут.

5. Способ по п.1, отличающийся тем, что температура во время стадии управляемого смешивания составляет от 15°C до 335°C.

6. Способ по п.5, отличающийся тем, что температура во время стадии управляемого смешивания составляет от 20°C до 60°C.

7. Способ по п.1, отличающийся тем, что температура выщелачивания водой составляет от 15°C до 70°C.

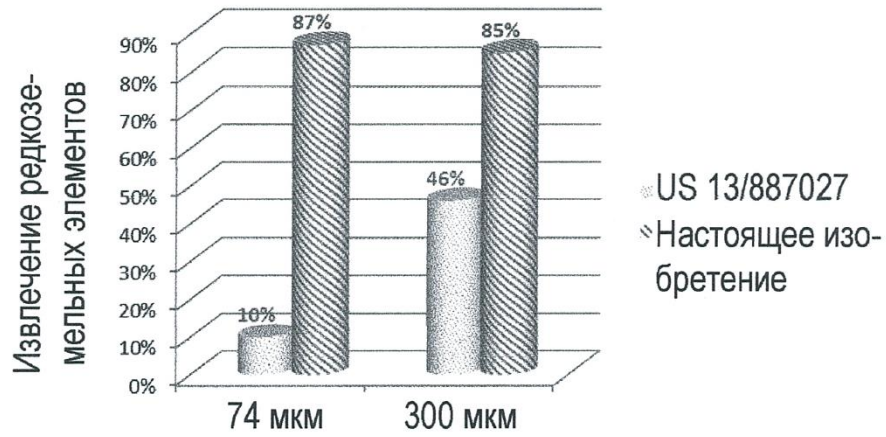
8. Способ по п.7, отличающийся тем, что температура выщелачивания водой составляет от 20°C до 50°C.

9. Способ по п.1, отличающийся тем, что значение pH выщелачивания водой регулируют в диапазоне от 1,5 до 4,0.

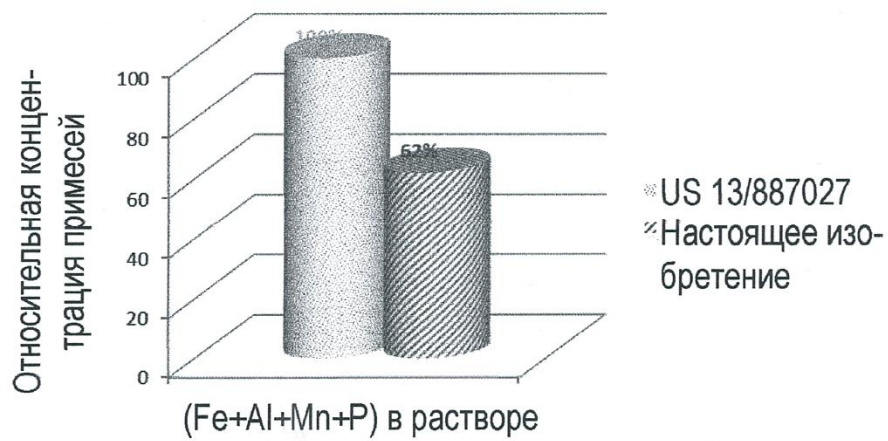
10. Способ по п.9, отличающийся тем, что значение pH выщелачивания водой регулируют в диапазоне от 1,5 до 2,0.

11. Способ по п.1, отличающийся тем, что материал, покидающий стадию управляемого смешивания, подвергают стадии пиролиза в печи с температурами в диапазоне от 680°C до 720°C.

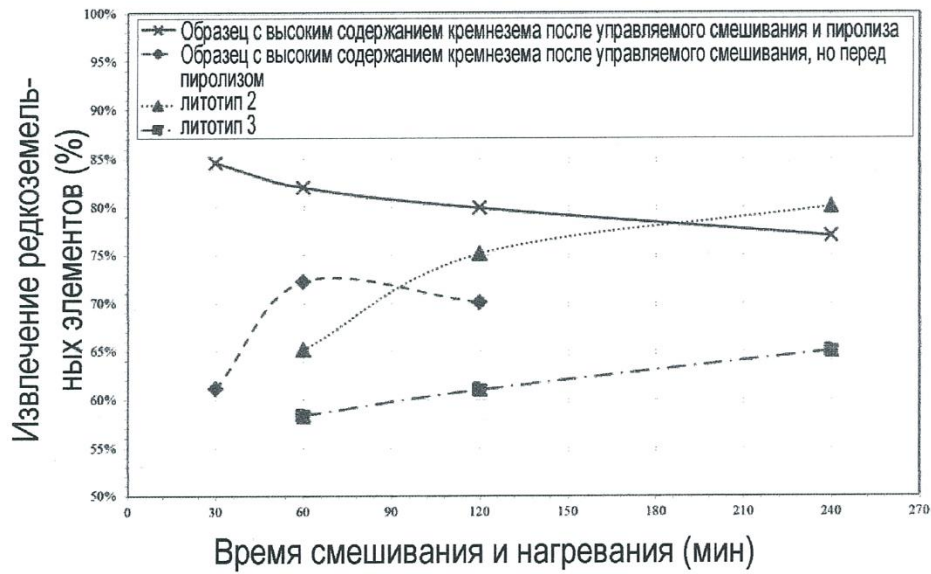
12. Способ по п.1, отличающийся тем, что исходный материал подвергают обработке предварительным нагревом для того, чтобы удалить присутствующую кристаллизационную воду, увеличивая окно селективности на стадии пиролиза.



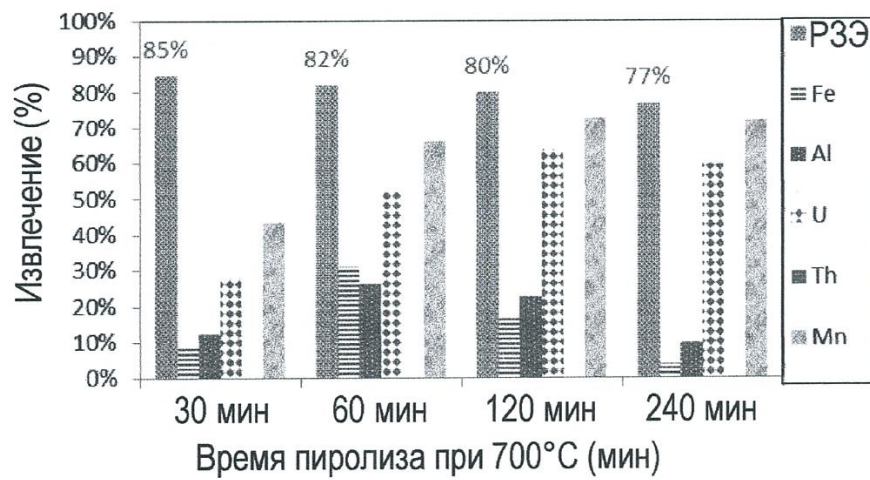
ФИГ. 1



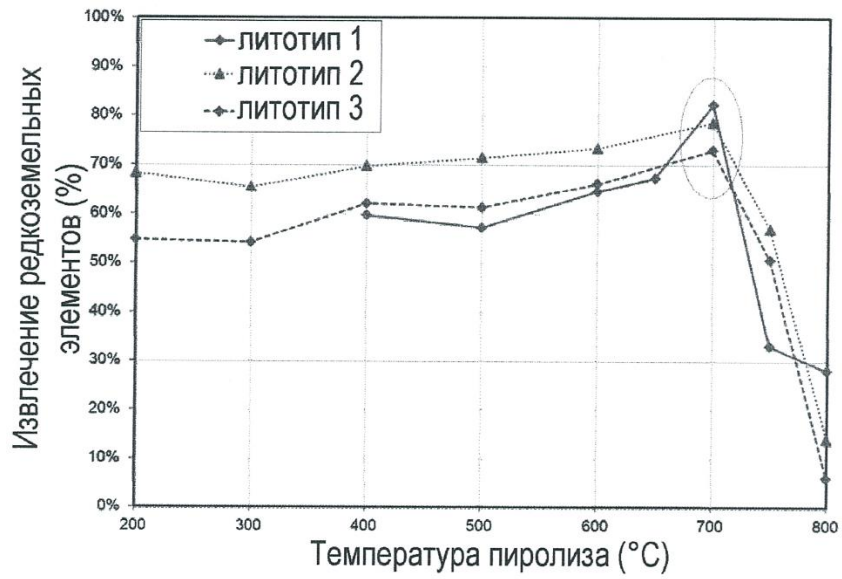
ФИГ. 2



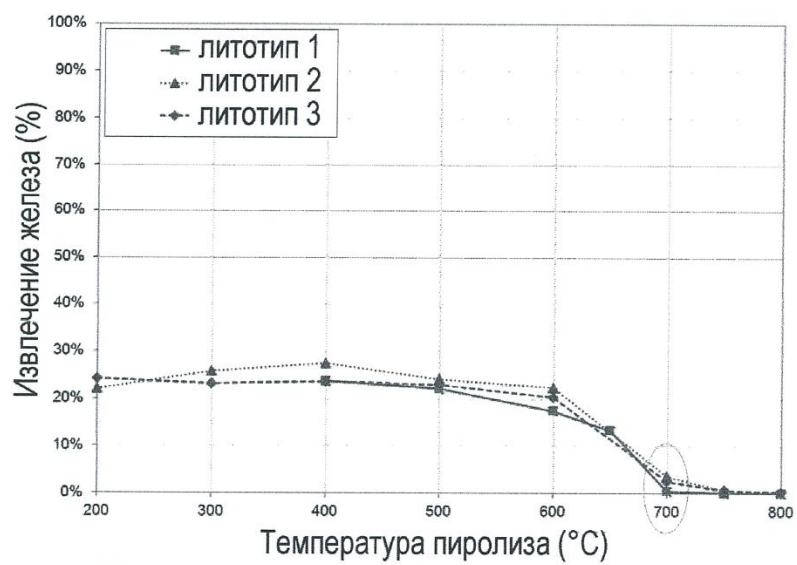
ФИГ. 3



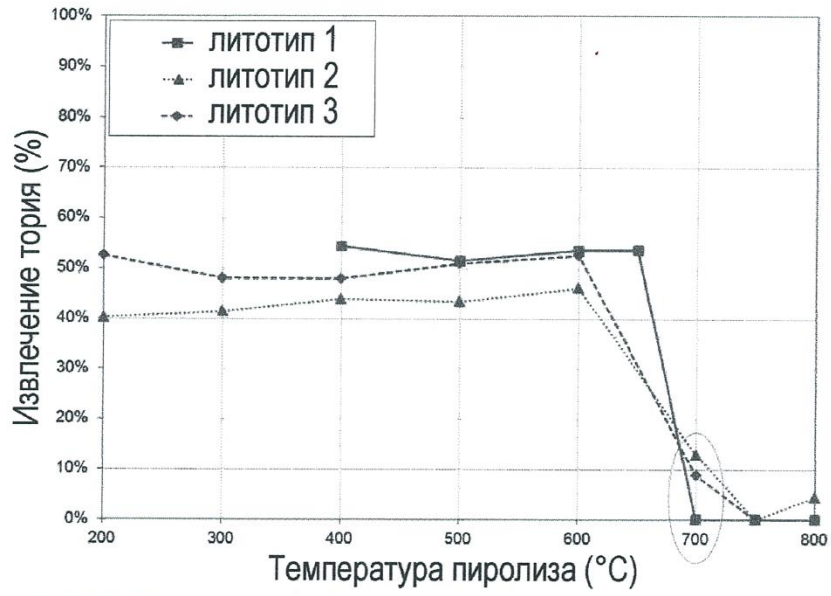
ФИГ. 4



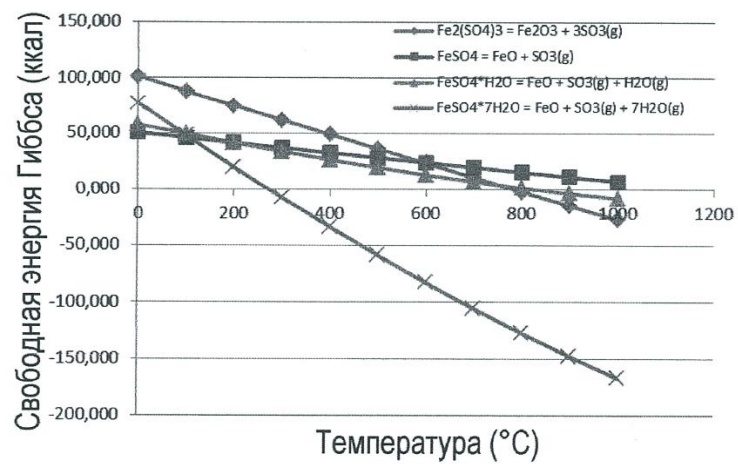
ФИГ. 5



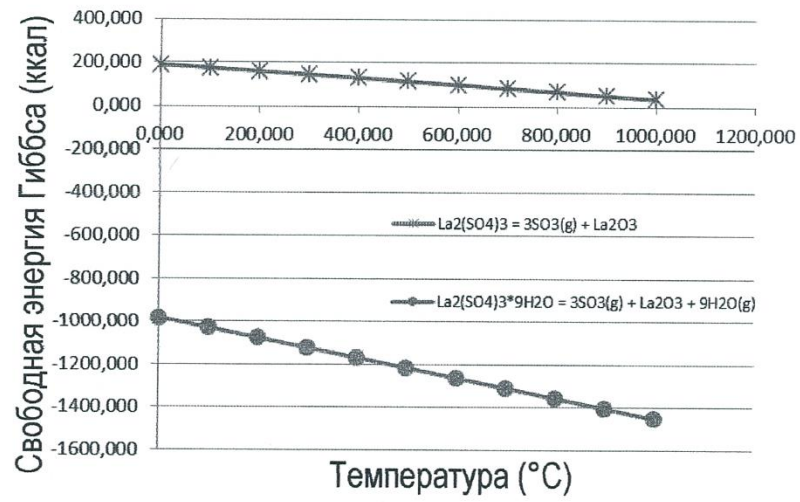
ФИГ. 6



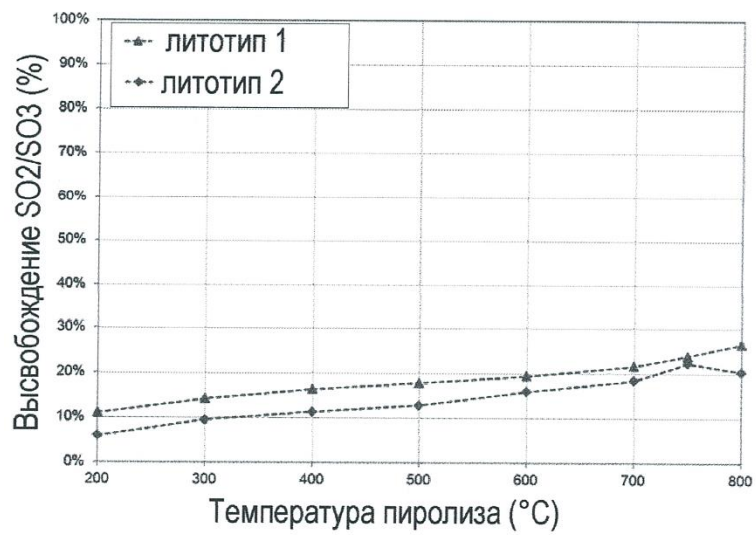
ФИГ. 7



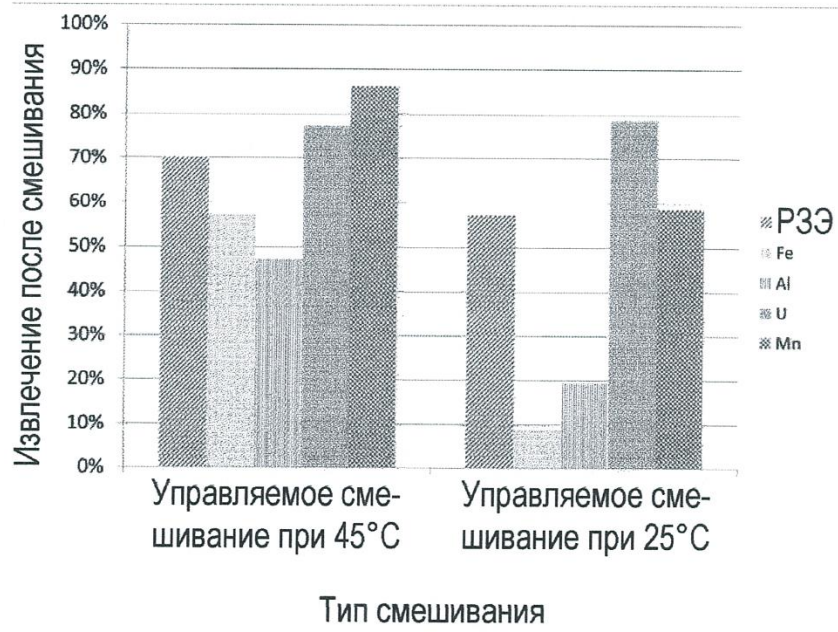
ФИГ. 8



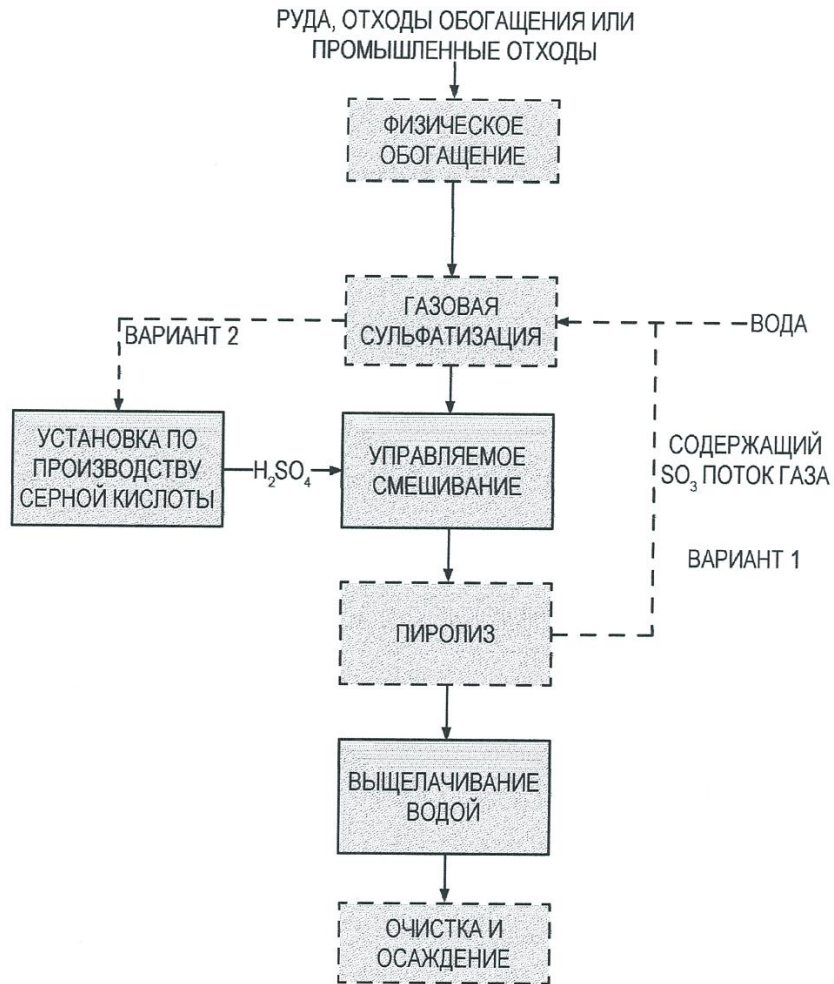
ФИГ. 9



ФИГ. 10



ФИГ. 11



ФИГ. 12