



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) **DD** (11) **240 367 A1**

4(51) C 01 F 17/00

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 01 F / 279 894 3

(22) 22.08.85

(44) 29.10.86

(71) VEB Agrochemie Piesteritz, 4602 Wittenberg-Piesteritz, Straße der Neuerer 126, DD

(72) Richter, Herfried, Dr. Dipl.-Chem.; Grauss, Herbert, Dr. Dipl.-Chem.; Schmitt, Ado, Dipl.-Ing.; Schade, Heinz, Dipl.-Chem.; Lindeholz, Manfred, Dipl.-Chem.; Lorenz, Edeltraut; Weickart, Jutta, DD

(54) Verfahren zur Abtrennung des Cers aus Gemischen von Seltenerdphosphaten

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Abtrennung von Cer aus Seltenerdkonzentraten, die bei der partiellen Neutralisation von salpetersauren Rohphosphataufschlußlösungen anfallen. Ziel und Aufgabe der Erfindung ist es, das Cer aus den Seltenerdphosphaten in einer frühen Stufe des Aufarbeitungsprozesses ohne vorhergehende Entfernung der im Ausgangsmaterial enthaltenen Verunreinigungen abzutrennen. Erfindungsgemäß werden die Seltenerdphosphate mit einem Überschuß an konzentrierter Salpetersäure behandelt, wobei das in der Lösung enthaltene Ce^{3+} zu Ce^{4+} oxydiert und anschließend durch Abstumpfen mit Alkalien Cer (IV)-phosphat ausgefällt wird.

Erfindungsanspruch:

1. Verfahren zur Abtrennung von Cer aus Seltenerdphosphaten, die bei der partiellen Neutralisation von salpetersauren Rohphosphataufschlußlösungen anfallen, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Seltenerdphosphate mit konzentrierter Salpetersäure im Molverhältnis $Ce^{3+}:HNO_3 = 1:\geq 12$ bei einer Acidität von 5–7 n behandelt und die resultierenden Lösungen nachfolgend durch Zusatz von Alkalien zur Ausfällung von Cer(IV)-phosphat auf eine Acidität von 1,7–3,5 n abgestumpft werden.
2. Verfahren nach Punkt 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß das ausgefällte Cer(IV)-phosphat durch Behandeln mit 2,5–3,5 n Salpetersäure gewaschen und in bekannter Weise über Ceroxalat zu Ceroxid aufgearbeitet wird.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft die Abtrennung des Cers aus rohen Gemischen von Seltenerdphosphaten, die bei der partiellen Neutralisation bzw. Ammonisierung von salpetersauren Rohphosphataufschlußlösungen anfallen.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Es ist bekannt, daß beim Aufschluß von Kolaapatitkonzentrat und anderen Seltene Erden enthaltenden Rohphosphaten mit Salpetersäure Aufschlußlösungen erhalten werden, aus denen durch partielle Neutralisation Seltenerdphosphate ausgefällt werden. Für die Neutralisation wird meist gasförmiges Ammoniak verwendet, das für die Herstellung von NP- oder NPK-Düngemitteln ohnehin erforderlich ist. In bestimmten Fällen wird auch die Verwendung von Calciumcarbonat oder Kalkmilch praktiziert. Je nach den Arbeitsbedingungen fallen unterschiedlich zusammengesetzte Seltenerdphosphate an, die — bezogen auf Trockensubstanz — neben 5–40% SE_2O_3 noch größere Mengen P_2O_5 , CaO, Al_2O_3 , Fe_2O_3 , SiO_2 und F enthalten können. Für die Aufarbeitung der Seltenerdphosphate sind verschiedene Verfahren bekannt, die vornehmlich die Abtrennung der Verunreinigungen an P_2O_5 , CaO, Al_2O_3 , Fe_2O_3 , SiO_2 und F von der Summe der Seltenen Erden bezwecken. Die Auftrennung der von den Verunreinigungen befreiten Seltenerdgemische erfolgt dann später. Dabei ist es gebräuchlich, Cer nach Oxydation zu Ce^{4+} durch partielle Neutralisation als Cer(IV)-hydroxid vor den Hydroxiden der 3wertigen Seltenden Erden auszufällen, die erst später bei höheren pH-Werten entsprechend der unterschiedlichen Basizität gefällt werden.

Aus salpetersauren Seltenerdnitratlösungen kann nach Oxydation Cer(IV)-nitrat mit organischen Lösungsmitteln, wie z. B. Tributylphosphat, extrahiert und so von den weniger gut extrahierbaren Seltenerd(III)-nitraten getrennt werden. Der Nachteil der bekannten Verfahren zur Gewinnung von Cerverbindungen aus Phosphaterzen bzw. aus den bei der Aufarbeitung dieser Erze gewonnenen Seltenerdphosphaten besteht darin, daß relativ große Mengen von Schlämmen verarbeitet werden müssen und das Cer erst in einer der letzten Stufen der Aufarbeitung nach Abtrennung aller anderen Komponenten von den übrigen Seltenen Erden getrennt und in reiner Form gewonnen werden kann.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, ein Verfahren vorzuschlagen, das die Gewinnung von Cerverbindungen aus Gemischen von Seltenerdphosphaten, die bei der partiellen Neutralisation von salpetersauren Rohphosphataufschlußlösungen anfallen, mit verringertem Aufwand ermöglicht.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, die Abtrennung von Cer aus den Seltenerdphosphaten in einer frühen Stufe des Aufarbeitungsprozesses ohne vorhergehende Entfernung der im Ausgangsmaterial enthaltenen Verunreinigungen vorzunehmen.

Es wurde gefunden, daß beim Behandeln von bei der Aufarbeitung von Rohphosphaten anfallenden Seltenerdphosphaten mit einem Überschuß an konzentrierter Salpetersäure das in der Lösung enthaltene Ce^{3+} zu Ce^{4+} oxydiert und anschließend durch Abstumpfen mit Alkalien Cer(IV)-phosphat ausgefällt wird, wobei alle übrigen Verunreinigungen und die übrigen Seltenen Erden mit Ausnahme von SiO_2 und CaF_2 in Lösung bleiben.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren werden die Seltenerdphosphate mit konzentrierter HNO_3 im Molverhältnis $Ce^{3+}:HNO_3 = 1:\geq 12$, vorzugsweise 1:12–18, bei einer Acidität von 5–7 n behandelt und die resultierenden Lösungen nachfolgend durch Zusatz von Alkalien zur Ausfällung von Cer(IV)-phosphat auf eine Acidität von 1,7–3,5 n abgestumpft. Durch Auslaugen bzw. Waschen des Fällungsproduktes, das aus Cer(IV)-phosphat, SiO_2 und CaF_2 besteht, mit 2,5–3,5 n Salpetersäure können noch adsorbierte Reste von Seltenerd-(III)-nitraten entfernt werden. Die Filtrate und sauren Waschwässer können gesondert aufgearbeitet werden zur Gewinnung von weitgehend cerfreien Seltenerdgemischen. Durch Auflösen des gewaschenen Fällungsproduktes in Salpetersäure unter Zusatz von Reduktionsmitteln und Abtrennung der ungelösten Anteile an SiO_2 und CaF_2 wird eine Phosphorsäure enthaltende Cer(III)-nitratlösung erhalten, aus der durch Behandlung mit Oxalsäure reines Ceroxalat ausgefällt werden kann.

Das erfindungsgemäße Verfahren besitzt den Vorteil, daß aus stark verunreinigten Seltenerdphosphatgemischen in relativ einfacher Weise Cer von den übrigen Bestandteilen abgetrennt und als Ceroxalat gewonnen werden kann, das nach dem Glühen direkt als Poliermittel eingesetzt werden kann.

Es war überraschend, daß unter den Bedingungen des Aufschlusses von stark verunreinigten Seltenerdphosphatgemischen mit Salpetersäure eine leichte Oxydation von Ce^{3+} zu Ce^{4+} erreichbar ist. Diese Erkenntnis war deshalb überraschend, weil nach G. A. Barbieri, Atti R. Accad. dei Lincei, Roma (5) 161, 395-399 (17/3), 1907, für die Oxydation von Ce^{3+} mit sehr großem Überschuß an Salpetersäure mehrstündiges Kochen erforderlich ist, wobei aber nur geringe Ausbeuten an Ce^{4+} zu erhalten sind. So werden bei zweistündigem Kochen nur 1,25g $Ce(NO_3)_3$ mit 100 ml 67% HNO_3 nur 5,7% des Ce^{3+} zu Ce^{4+} oxydiert. Die Erfindung wird nachfolgend anhand eines Ausführungsbeispiels näher erläutert:

Ausführungsbeispiel

100kg feuchtes Seltenerdphosphatgemisch mit

5,15% SE_2O_3
46,9% CeO_2/SE_2O_3
7,7% P_2O_5
8,5% CaO
4,2% SiO_2
3,3% F
58,0% H_2O

das bei der partiellen Ammonisierung von Aufschlußlösungen aus Kolaapatitkonzentrat mit Salpetersäure gefällt worden war, wurde mit 178kg 53%iger Salpetersäure 2 Stunden bei 50°C gerührt. Die Lösung war 6,2n an HNO_3 . Dabei wurden 42% des Ce^{3+} zu Ce^{4+} oxydiert. Die erhaltene Suspension wurde mit Soda auf eine Acidität von 3,0n abgestumpft. Nach Filtration resultierten 185kg Filtrat und 105kg feuchter Feststoff, der mit 210kg 17%iger Salpetersäure gewaschen wurde. Das Waschfiltrat (240kg) wurde mit dem 1. Filtrat vereinigt. Aus dieser Lösung, die 3,3kg SE_2O_3 (19,4% CeO_2/SE_2O_3) enthielt, erfolgte die Abtrennung der Seltenen Erden nach bekannten Verfahren. Der gewaschene feuchte Feststoff (75kg) mit 1,875kg SE_2O_3 (96,0% CeO_2/SE_2O_3) wurde mit 100kg 53%iger Salpetersäure unter Zusatz von 0,5kg Perhydrol behandelt. Nach Filtration wurden 114kg Lösung mit 1,824kg SE_2O_3 (96,0% CeO_2/SE_2O_3) erhalten. Die Lösung wurde mit Ammoniakgas auf eine Acidität von 2,5n abgestumpft, mit 4,1kg Oxalsäure-Dihydrat versetzt und danach weiter ammonisiert bis zu einer Acidität von 1,0n. Das ausgefällte Cerocalat wurde abfiltriert und mit Wasser gewaschen, getrocknet und bei 900°C geglüht. Erhalten wurden 1,85kg Ceroxid mit 96,0% CeO_2 .
