



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) **DD** (11) **240 366 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 / 279 893 5

(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.; König, Otto, Dr. Dipl.-Chem.; Schmitt, Ado, Dipl.-Ing.; Grauss, Herbert, Dr. Dipl.-Chem.; Freitag, Siegfried, DD

**(54) Verfahren zur Abtrennung von Cer aus Rohphosphaten und Seltenerdkonzentraten**

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Abtrennung von Cer aus Seltenerdphosphatkonzentraten, die bei der partiellen Neutralisation von salpetersauren Rohphosphataufschlußlösungen anfallen, und Rohphosphaten. Ziel und Aufgabe der Erfindung ist es, das Cer aus den Ausgangsstoffen in einer frühen Stufe des Aufarbeitungsprozesses ohne vorhergehende Entfernung der im Ausgangsmaterial enthaltenen anderen Bestandteilen und Verunreinigungen abzutrennen. Erfindungsgemäß werden die Seltenerdphosphatkonzentrate und Rohphosphate in Salpetersäure gelöst, das  $Ce^{3+}$  mit Kaliumpermanganat oder Mangan(IV)-hydroxid oxydiert und Cer(IV)-phosphat durch Verringerung der Acidität der Lösung in reiner Form ausgefällt. Cer(IV)-phosphat kann zu anderen reinen Cer-Verbindungen wie Ceroxid, Ceroxalat oder Cercarbonat verarbeitet werden.

#### **Erfindungsanspruch:**

1. Verfahren zur Abtrennung von Cer aus salpetersauren Aufschlußlösungen von Rohphosphaten und salpetersauren Lösungen von Seltenerdphosphatkonzentraten, **dadurch gekennzeichnet**, daß das in den Lösungen enthaltene  $Ce^{3+}$  mit Kaliumpermanganat oder Mangan(IV)-oxid im Aciditätsbereich von 2–8 n oxydiert und durch Verringerung der Acidität der Lösungen auf 1,7–2,5 n als Cer(IV)-phosphat ausgefällt wird.
2. Verfahren nach Punkt 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Verringerung der Acidität durch Verdünnen der Lösungen mit Wasser oder durch Zugabe von Alkalicarbonaten, Alkalihydroxiden oder Ammoniak erfolgt.
3. Verfahren nach Punkt 1 und 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß das ausgefällte Cer(IV)-phosphat mit verdünnter Salpetersäure gewaschen und durch Behandeln mit Alkalilaugen zu Cer(IV)-hydroxid umgesetzt wird, welches in bekannter Weise durch Auflösen in Salz- oder Salpetersäure unter Zusatz von Reduktionsmitteln gelöst und über die Zwischenstufen Cer(III)-carbonat oder Cer(III)-oxalat zu Ceroxid umgesetzt wird.

#### **Anwendungsgebiet der Erfindung**

Die Erfindung betrifft die Abtrennung des Cers und die Gewinnung von reinen Cerverbindungen aus salpetersauren Aufschlußlösungen von Seltenen Erden enthaltenden Rohphosphaten und Seltenerdphosphatkonzentraten, 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 (SE) 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. Diese Seltenerdphosphate enthalten ähnlich der Zusammensetzung der Phosphaterze etwa 40–60%  $CeO_2$  in GO (GO = Summe Seltenerdoxide).

Üblicherweise wird bei der Aufarbeitung von SE-Rohstoffen (Erzen, Rohphosphaten u. a.) so verfahren, daß zunächst die Summe der SE von den übrigen Bestandteilen des Ausgangsmaterials getrennt und aus den SE-Gemischen nach Oxydation des  $Ce^{3+}$  zu  $Ce^{4+}$  das Cer von den übrigen Seltenen Erden abgetrennt wird. Dafür sind verschiedene Verfahren bekannt. So werden SE-Hydroxide bei 100–150°C an der Luft getrocknet, wobei das enthaltene Cer(III)-hydroxid zu Cer(IV)-hydroxid oxydiert wird. Durch Calcinieren von SE-Hydroxiden oder SE-Oxalaten bei 650°C wird Cer(IV)-oxid gebildet. In wäßriger alkalischer SE-Hydroxid-Suspension kann durch Einleiten von Luft oder Chlor ebenfalls eine Oxydation des Cer(III)-hydroxids zu Cer(IV)-hydroxid erreicht werden.

Aus Gemischen von SE-Hydroxiden oder SE-Oxiden, in denen das Cer 4wertig ist, können durch selektives Auslaugen mit verdünnten Säuren die 3wertigen SE entfernt werden. Die Gemische kann man auch vollständig in Salpetersäure oder Schwefelsäure lösen, worauf aus den Lösungen durch Hydrolyse-Fällung Cer(IV)-hydroxide oder basische Cer(IV)-Verbindungen ausgefällt werden. Aus salpetersauren SE-Nitratlösungen kann Cer(IV)-nitrat durch Extraktion mit organischen Lösungsmitteln, insbesondere Trialkylphosphaten (z. B. Tributylphosphat) extrahiert werden. In SE-Nitratlösungen bzw. SE-Sulfatlösungen kann das enthaltene  $Ce^{3+}$  in neutraler oder saurer Lösung durch starke Oxydationsmittel wie Kaliumbromat, Kaliumpermanganat gegebenenfalls unter Zusatz von Katalysatoren zu  $Ce^{4+}$  oxydiert und durch Hydrolyse bzw. partielle Neutralisation als basische Cer(IV)-Verbindungen ausgefällt werden.

Allen Verfahren zur Abtrennung des Cers von den übrigen SE ist der Nachteil gemeinsam, daß zunächst eine weitgehende Abtrennung der Summe der SE von den übrigen Bestandteilen erfolgen muß. So ist beim Aufschluß von Monazitsand, einem SE-Th-Phosphat, mit Natronlauge vor der Weiterverarbeitung eine vollständige Entfernung der bei der Umsetzung entstandenen Natriumphosphate erforderlich.

Bei der Aufarbeitung von SE-Phosphatkonzentraten, die bei der partiellen Ammonisierung von salpetersauren Rohphosphataufschlußlösungen erhalten werden, ist die Abtrennung von  $PO_4^{3-}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $F^-$ ,  $Ca^{2+}$  und anderen Verunreinigungen erforderlich. Diese Abtrennung ist möglich durch Ausfällung der  $SE^{3+}$  als Oxalate aus stark mineralaurer Lösung, d. h. unter Bedingungen, wo die Verunreinigungen als Oxalato-Komplex in Lösung bleiben ( $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ) bzw. die entsprechenden Oxalate löslich sind ( $Ca^{2+}$ ). Aus den SE-Oxalaten können durch Umkochen mit Alkalilaugen SE-Hydroxide hergestellt werden, in denen man nach bekannten Verfahren das  $Ce^{3+}$  zu  $Ce^{4+}$  oxydieren und nach ebenfalls bekannten Verfahren das Cer von den übrigen SE abtrennen kann.

Für die Ausfällung von SE-Oxalaten aus stark mineralaurer Lösung und zur Abtrennung von Verunreinigungen ist ein großer Überschuß an Oxalsäure erforderlich, der 100–300% der theoretisch erforderlichen Oxalsäuremenge betragen kann.

Der Mangel der bekannten Verfahren zur Gewinnung von Cerverbindungen aus Rohphosphaten bzw. den bei der Aufarbeitung der Rohphosphate anfallenden Seltenerdphosphatkonzentraten besteht darin, daß relativ große Mengen an Schlämmen mit niedrigen Gehalten an Seltenen Erden verarbeitet werden müssen und das Cer erst in einer der letzten Stufen der Aufarbeitung nach Abtrennung aller anderen Komponenten von der übrigen Seltenen Erden getrennt und in reiner Form erhalten werden kann.

### Ziel der Erfindung

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

### Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, das Cer aus den Rohphosphaten und Seltenerdphosphatkonzentraten ohne vorhergehende Entfernung der im Ausgangsmaterial enthaltenen Verunreinigungen abzutrennen und somit bereits in einer frühen Stufe des Aufarbeitungsprozesses verwertbare Cerverbindungen zu gewinnen.

Es wurde gefunden, daß beim Behandeln von salpetersauren Rohphosphataufschlußlösungen oder salpetersauren Lösungen von Seltenerdphosphatkonzentraten mit Kaliumpermanganat oder Mangan(IV)-oxid das enthaltene  $Ce^{3+}$  nahezu vollständig zu  $Ce^{4+}$  oxydiert und durch Verringerung der Acidität der Lösung durch Verdünnen mit Wasser, durch Zugabe von Alkalicarbonaten, Alkalihydroxiden oder Ammoniak Cer(IV)-phosphat ausgefällt werden kann, das praktisch frei von anderen Seltenen Erden ist. Phosphate der 3wertigen SE fallen erst bei weiterer Reduzierung der Acidität der Lösungen aus. Damit ist es möglich, das Cer aus den Ausgangsmaterialien in einem sehr frühen Stadium des Aufarbeitungsprozesses ohne Einsatz von Oxalsäure in Form einer reinen Cer Verbindung zu gewinnen. Das abgeschiedene Cer(IV)-phosphat ist ausgezeichnet filtrierbar und kann leicht mit Alkalihydroxiden zu Cer(IV)-hydroxid umgekocht werden, wobei noch recht reine Lösungen von Alkaliphosphaten gewinnbar sind. Das so hergestellte Cer(IV)-hydroxid kann nach Glühen zu Cer(IV)-oxid unmittelbar als hochwertiges Poliermittel eingesetzt werden. Falls das ausgefällte Cer(IV)-phosphat durch Titan(IV)-phosphat verunreinigt ist, was bei Einsatz von  $TiO_2$  enthaltenden Rohphosphaten erwartet werden kann, wird das Cer(IV)-hydroxid unter Zusatz von Reduktionsmitteln in Salpetersäure oder Salzsäure gelöst und durch Abstumpfen der resultierenden Lösungen auf pH 3–5 Titan(IV)-oxidhydrat abgeschieden. Aus dem Filtrat können in bekannter Weise reine Cerverbindungen wie Cer(III)-carbonat, Cer(III)-hydroxid oder Cer(III)-oxalat ausgefällt werden, die dann durch Calcinieren zu Ceroxid-Poliermitteln aufgearbeitet werden können.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist anwendbar auf konzentrierte Rohphosphataufschlußlösungen, die 2–6 n sauer sind und neben anderen Seltenen Erden 0,1–0,3%  $CeO_2$  enthalten oder auf salpetersaure Aufschlußlösungen von Seltenerdphosphatkonzentraten, die 2–8 n sauer sind und neben anderen Seltenen Erden 1–5%  $CeO_2$  enthalten.

Erfindungsgemäß wird die Oxydation in salpetersaurer Lösung im Aciditätsbereich von 2–8 n in der Wärme durchgeführt und dann durch Verdünnen der Lösung oder Abstumpfen bis auf eine Acidität von 1,7–2,5 n das Cer(IV)-phosphat ausgefällt.

Im Falle der Verwendung von Alkalien ist auch vor der Zugabe der Oxydationsmittel das Abstumpfen der Lösungen bis zur eben beginnenden Trübung möglich. Bei Verwendung von Ammoniak würde das Vorhandensein von  $NH_4^+$  in der Lösung den Verbrauch an Oxydationsmitteln beträchtlich erhöhen, weshalb hier das Abstumpfen erst nach beendeter Oxydation möglich ist.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist vorteilhaft ohne zusätzlichen Verbrauch an Fällungsmitteln im Prozeß der Aufarbeitung von SE enthaltenden Rohphosphaten zu NP- oder NPK-Düngemitteln zu integrieren, wobei sowohl die direkt durch Aufschluß der Rohphosphate anfallenden Lösungen als auch Lösungen nach der  $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ -Abtrennung bei den sogenannten Ausfrierverfahren einsetzbar sind. Durch die verwendeten Oxydationsmittel Kaliumpermanganat oder Braunstein werden die herzustellenden NP- oder NPK-Düngemittel mit dem Mikronährstoff Mangan angereichert.

Die Erfindung wird nachfolgend anhand von Ausführungsbeispielen näher erläutert.

### Beispiel 1

Durch Auflösen eines Seltenerdphosphatkonzentrates, welches durch Ammonisierung aus einer salpetersauren Aufschlußlösung von Kolaapatitkonzentrat gewonnen wurde, in 53%iger Salpetersäure wurde nach Abfiltrieren unlöslicher Anteile 1000 ml einer Lösung mit

21,4g	$SE_2O_3$
11,8g	$CeO_2$
27,8g	CaO
32,1g	$P_2O_5$
15,7g	F

erhalten, die 6,2 n an  $HNO_3$  war. Die Lösung wurde bei 80°C durch Eintragen von wasserfreiem Natriumcarbonat auf eine Acidität von 3,0 n  $HNO_3$  abgestumpft bis zur eben beginnenden Trübung. In dieser Lösung wurde eine Lösung von 2,40 g Kaliumpermanganat in 50 ml Wasser bis zum Bestehenbleiben eines  $KMnO_4$ -Überschusses zugetropft. Dann wurde die Lösung mit Natriumcarbonat weiter abgestumpft bis zur Acidität von 1,8 n  $HNO_3$ . Das ausgefallene wasserhaltige Cer(IV)-phosphat war sehr gut filtrierbar und wurde auf einer Filternutsche abgesaugt und mit 200 ml Wasser gewaschen. Das Cer(IV)-phosphat wurde mit Natronlauge zu Cer(IV)-hydroxid umgekocht, welches von der entstandenen Natriumphosphatlösung abfiltriert wurde. Das Cer(IV)-hydroxid wurde bei 100°C getrocknet und bei 900°C geblüht.

Aus dem Filtrat der Cer(IV)-phosphat-Fällung wurden durch Zugabe von Oxalsäure und Abstumpfen mit Ammoniak auf 0,9n sauer die restlichen Seltenden Erden als Oxalate gefällt, abfiltriert, gewaschen und getrocknet und anschließend bei 900°C geätzt. Erhalten wurden:

10,5g Seltenerdoxid mit 99,9% CeO<sub>2</sub>/SE<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

10,4g Seltenerdoxid mit 8,4% CeO<sub>2</sub>/SE<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Damit wurden 89,0% des in der Ausgangslösung enthaltenen Cers als Ceroxid in einer Reinheit von 99,9% gewonnen.

#### Beispiel 2

1000 ml der in Beispiel 1 beschriebenen Aufschlußlösung, die 6,2 n an HNO<sub>3</sub> war, wurden bei 90°C mit frisch gefälltem Mangan(IV)-oxidhydrat entsprechend 3,54g MnO<sub>2</sub> versetzt und bis zur völligen Auflösung gerührt. Anschließend wurde die Lösung durch Einleiten von gasförmigem Ammoniak bis zur Acidität von 1,8n abgestumpft. Das ausgefällte Cer(IV)-phosphat wurde analog Beispiel 1 weiter behandelt. Erhalten wurden:

10,0g Seltenerdoxid mit 98,0% CeO<sub>2</sub>/SE<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

10,9g Seltenerdoxid mit 15,5% CeO<sub>2</sub>/SE<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Damit wurden 83,1% des in der Ausgangslösung enthaltenen Cers als Ceroxid in einer Reinheit von 98,0% gewonnen.

#### Beispiel 3

540g Kolaapatit wurden mit 1000 ml 53%iger Salpetersäure bei 60°C aufgeschlossen. Nach Abtrennung unlöslicher Anteile durch Filtration wurde die klare Lösung, die eine Gesamtacidität von 5,7n aufwies und 4,8g SE<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bzw. 2,4g CeO<sub>2</sub> enthielt, bei 60°C mit 0,80g Kaliumpermanganat, gelöst in 50 ml Wasser, bis zur bleibenden Rotfärbung versetzt. Anschließend wurde durch Einleiten von gasförmigem Ammoniak auf eine Acidität von 2,0n abgestumpft. Der ausgefällte Niederschlag wurde bei 60°C abgesaugt und mit 0,8n Salpetersäure gewaschen. Der gewaschene Niederschlag wurde dann in 53%iger Salpetersäure unter Zusatz von Wasserstoffperoxid als Reduktionsmittel aufgelöst. Durch Zugabe von Oxalsäure wurde aus der Lösung des Cer als Ceroxalat ausgefällt. Nach dem Abfiltrieren, Waschen und Glühen wurden 2,0g Ceroxid mit 95,5% CeO<sub>2</sub> entsprechend einer Ausbeute von 80,0% erhalten.

Aus dem Filtrat der Cer(IV)-phosphat-Fällung können durch weiteres Ammonisieren bis zu Aciditäten von 1,6–1,0n die übrigen 3wertigen Seltenden Erden als Seltenerdphosphatkonzentrat, die nur noch weniger als 17,5% CeO<sub>2</sub> in SE<sub>2</sub>O<sub>3</sub> enthalten, ausgefällt werden.