

Jerzy KOWALCZYK\*

## WPLYW ULTRADŹWIĘKÓW NA PROCES KWAŚNEGO ŁUGOWANIA FOSFOGIPSU POAPATYTOWEGO

Zbadano wpływ ultradźwięków na wzrost efektywności procesu ługowania fosfogipsu poapatytowego roztworami kwasu siarkowego. Mieszanie ultradźwiękowe prócz rozdrabniania fazy stałej powoduje wzrost temperatury mieszaniny reakcyjnej. Powoduje to wzrost szybkości uwadniania półwodnego fosfogipsu do dwuwodnego siarczanu wapnia ale jednocześnie zmniejsza rozpuszczalność siarczanów ziem rzadkich w roztworze ługującym. Najlepsze wyniki osiągnięto przy zastosowaniu „aktywacji”, poprzez krótkie (5–10-minutowe) użycie ultradźwięków na początku procesu ługowania.

Koncentrat apatytowy (z półwyspu Kola) jest przetwarzany na kwas fosforowy i jego związki, między innymi w zakładach chemicznych w Wizowie, tzw. metodą półwodzianową. Powstający przy tym odpad, tzw. fosfogips poapatytowy, jest częściowo uwodnionym siarczanem wapnia zawierającym domieszki (kwas siarkowy i fosforowy, siarczany i fosforany pierwiastków ziem rzadkich) uniemożliwiające jego bezpośrednie zastosowanie do produkcji gipsu budowlanego (Osiecka 1980, Kijkowska 1988).

Ze względu na szkodliwość ekologiczną hałd fosfogipsu wielokrotnie podejmowano próby ich utylizacji i wytworzenia czystego dwuwodnego siarczanu wapnia (i jego dalszej przeróbki na gips budowlany) oraz odzysku pierwiastków ziem rzadkich (Kijkowska 1988, Jarosiński 1989). Oczyszczony przez ługowanie roztworem kwasu siarkowego fosfogips można stosować do produkcji gipsu budowlanego, gdy zawartość fosforanów i pierwiastków ziem rzadkich zostanie obniżona do określonego poziomu (Osiecka 1980). Najlepsze oddzielenie domieszek uzyskuje się przez ługowanie „świeżego” (półwodnego) fosfogipsu poapatytowego roztworami kwasu siarkowego (5–15%) w temperaturach pokojowych lub niższych (Jarosiński 1989, Kowalczyk 1992). Opisy zastosowania ultradźwięków w procesach ługowania lub innych procesach hydrometalurgicznych są bardzo nieliczne.

Celem tej pracy było określenie wpływu ultradźwięków na przebieg procesu kwaśnego ługowania fosfogipsu poapatytowego kwasem siarkowym. Dotyczy to zwłaszcza jednocześnie przebiegających procesów uwadniania półwodnego siarczanu wapnia (podstawowego składnika „świeżego” fosfogipsu z ZCh „Wizów”) do dwuwodnego siarczanu wapnia oraz wyługowania domieszek, w szczególności pierwiastków ziem rzadkich.

---

\* Instytut Chemii Nieorganicznej i Metalurgii Pierwiastków Rzadkich, Politechnika Wroclawska, 50-370 Wrocław, Wybrzeże Wyspiańskiego 27.

## 1. MATERIAŁY I METODYKA BADAŃ

Do badań użyto „świeżego”, tj. półwodnego, fosfogipsu poapatytowego, pobranego z taśmociągu (w ZCh „Wizów”) odprowadzającego ten odpad na halę. Pobrany fosfogips przemyto dwukrotnie alkoholem izopropylowym i acetonem w celu usunięcia wilgoci i domieszek nieprzereagowanego kwasu siarkowego i fosforanów. Skład chemiczny oczyszczonego fosfogipsu podano w tabeli 1.

Tabela 1. Skład (%) fosfogipsu poapatytowego z ZCh „Wizów”  
Composition (%) of apatite phosphogypsum from ZCh “Wizów” factory

Fosfogips	CaSO <sub>4</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Ln <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O	Woda (wilgoć)
Świeży	70	1,6	0,45	7,3	20
Osuszony	90	1,0	0,55	7,5	–

Próbki fosfogipsu poddawano ługowaniu 5% lub 10% roztworem kwasu siarkowego w naczyniu reakcyjnym wyposażonym w mieszadło i umieszczonym w termostacie UI5c. Stosowano: stosunek fazy ciekłej do stałej równy od 4 do 1, mieszanie mechaniczne, temperatura 300 K.

Stosowano dwa sposoby ultradźwiękowego mieszania pulpy reakcyjnej (dezintegrator ultradźwiękowy UD-11, Techpan):

1. Wyłącznie ultradźwiękami – w takim przypadku temperatura mieszaniny wzrastała (mimo umieszczenia naczynia reakcyjnego w mieszaninie wody z lodem) od około 273 K do około 320 K, po 2 godzinach mieszania.

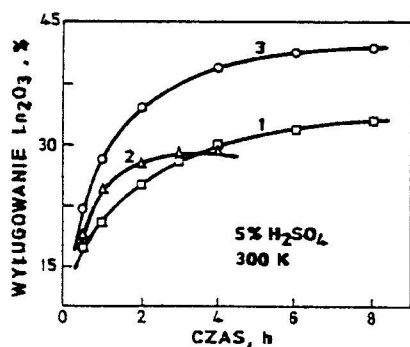
2. Przez tzw. „aktywację” – zestudzoną do 273 K mieszaninę reakcyjną poddawano przez 10 minut oddziaływaniu ultradźwięków. Temperatura podnosiła się do około 295 K, po czym wyłączano ultradźwięki i stosowano wyłącznie mieszanie mechaniczne w reaktorze umieszczonym w termostacie.

W trakcie procesu ługowania pobierano próbki pulpy reakcyjnej i wykonywano dla fazy stałej (osuszonej alkoholem i acetonem) i ciekłej (po niezwłocznym rozdzieleniu faz) odpowiednie analizy chemiczne. Oznaczano zawartość wody krystalizacyjnej, zawartość pierwiastków ziem rzadkich i fosforanów wg metodyki opisanej w pracy autora (Kowalczyk 1988).

## 2. WPŁYW ULTRADŹWIĘKÓW NA WYŁUGOWANIE PIERWIASTKÓW ZIEM RZADKICH

Na rysunku 1. i 2. przedstawiono czasowe zależności stopnia wylugowania ziem rzadkich z fosfogipsu poapatytowego w trakcie ich ługowania 5% lub 10% roztworem kwasu siarkowego. Krzywe oznaczone cyfrą 1 to zależność stopnia wylugowania ziem

rzadkich od długotrwałości procesu przy mechanicznym mieszaniu pulpy reakcyjnej. Krzywe oznaczone cyfrą 2 to zależność wyługowania ziem rzadkich od długotrwałości ultradźwiękowego mieszania pulpy. Intensywna ultradźwiękowa obróbka pulpy powoduje wzrost jej temperatury (mimo umieszczenia reaktora w mieszaninie chłodzącej) od początkowej 273 do około 320 K po 2 godzinach takiego mieszania. Uwidacznia się to zjawisko (wzrost temperatury) w zatrzymaniu stopnia wyługowania ziem rzadkich, albowiem rozpuszczalność siarczanów ziem rzadkich obniża się przy wzroście temperatury i stężenia kwasu siarkowego (Todorovsky 1993).



Rys. 1. Wydajność procesu ługowania ziem rzadkich z fosfogipsu poapatytowego w 5% kwasie siarkowym.

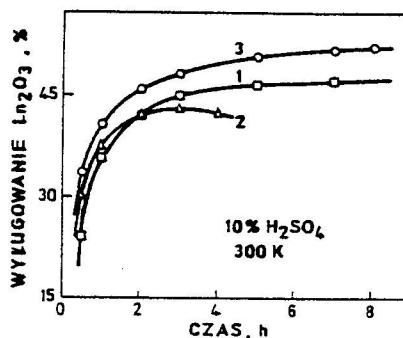
Mieszanie pulpy:

- 1 – mechaniczne, 2 – ultradźwiękowe,  
3 – ultradźwiękowe i mechaniczne

Fig. 1. Leaching efficiency of rare earths from apatite phosphogypsum by 5% sulphuric acid.

Pulp stirring:

- 1 – mechanical, 2 – ultrasonic,  
3 – ultrasonic and mechanical



Rys. 2. Wydajność procesu ługowania ziem rzadkich z fosfogipsu poapatytowego w 10% kwasie siarkowym.

Mieszanie pulpy:

- 1 – mechaniczne, 2 – ultradźwiękowe,  
3 – ultradźwiękowe i mechaniczne

Fig. 2. Leaching efficiency of rare earths from apatite phosphogypsum by 10% sulphuric acid.

Pulp stirring:

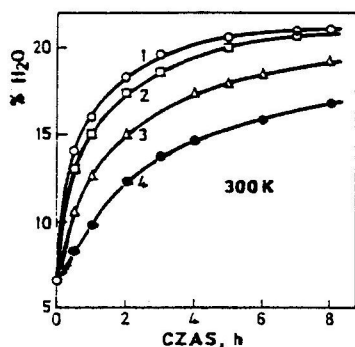
- 1 – mechanical, 2 – ultrasonic,  
3 – ultrasonic and mechanical

W celu uniknięcia (lub raczej zminimalizowania) wzrostu temperatury pulpy, i wywołanego tym obniżania stopnia wyługowania ziem rzadkich, zastosowano dwustopniowe mieszanie. Najpierw fosfogips poapatytowy zalewano ostudzonym do 273 K roztworem kwasu siarkowego i włączano generator ultradźwięków. Temperatura pulpy rosła i po około 10 minutach osiągała około 300 K. Wyłączano ultradźwięki i reaktor umieszczano w termostacie i stosowano tylko mechaniczne mieszanie pulpy.

Zależność stopnia wyługowania ziem rzadkich, dla takiego sposobu mieszania („aktywacja” ultradźwiękowa), przedstawiają krzywe oznaczone na rysunkach 1. i 2. cyfrą 3. Wzrost wydajności wyługowania w przypadku stosowania „aktywacji” ultradźwiękowej jest wyraźny dla stosowanych stężeń kwasu, większy dla 5% kwasu ługującego.

### 3. WPŁYW ULTRADŹWIĘKÓW NA WIELKOŚĆ UWODNIENIA FOSFOGIPSU

Na rysunku 3. podano przebieg zależności stopnia uwodnienia fosfogipsu od długości procesu ługowania 5% lub 10% roztworem kwasu siarkowego, mieszanie mechaniczne (krzywe 2 i 4), „aktywacja” ultradźwiękowa i mieszanie mechaniczne (krzywe 1 i 3). Pierwotnie półwodny siarczan wapnia (główny składnik „świeżego” fosfogipsu poapatytowego) w procesie ługowania ulega uwadnianiu do stabilnego dwuwodzianu wapnia. W trakcie tego procesu zachodzi wyługowywanie zanieczyszczeń (fosforanów i siarczanów ziem rzadkich) przez roztwór ługujący (Kijkowska 1989, Kowalczyk 1992).



Rys. 3. Hydratacja fosfogipsu poapatytowego w roztworach: 10% (1 i 2) i 5% (3 i 4) kwasu siarkowego. Mieszanie: (1 i 3) – ultradźwiękowe i mechaniczne, (2 i 4) – mechaniczne

Fig. 3. Hydration of the apatite phosphogypsum in 10% (1,2) and 5% (3,4) sulphuric acid solution. Pulp stirring: (1,3) – ultrasonic and mechanical, (2,4) – mechanical

Z zależności podanych na rysunku 3. wynika, iż szybkość uwadniania fosfogipsu wzrasta w przypadku zastosowania „aktywacji” ultradźwiękami. Wzrost ten (względem procesu uwadniania przy mieszaniu mechanicznym) jest większy w przypadku stosowania 5% roztworu kwasu siarkowego jako czynnika uwadniającego i ługującego niż dla kwasu 10%.

### 4. PODSUMOWANIE I OMÓWIENIE WYNIKÓW

Efektywność ługowania domieszek, z fosfogipsu poapatytowego, roztworami kwasu siarkowego silnie zależy od temperatury procesu, stężenia użytego kwasu siarkowego i sposobu mieszania pulpy reakcyjnej (Kijkowska 1988).

Jak to wykazano (Kowalczyk 1992), największy wpływ ma temperatura, której wzrost silnie spowalnia proces hydratacji półwodnego fosfogipsu do dwuwodzianu siarczanu wapnia. Optymalne stężenie kwasu ługującego to 10% kwas siarkowy, a kwas 5% ma słabsze działanie ługujące i uwadniające.

Zastosowanie ciągłego ultradźwiękowego mieszania pulpy reakcyjnej powoduje początkowo wzrost stopnia wyługowywania domieszek (względem procesu ługowania przy mechanicznym mieszaniu) oraz przyspiesza proces hydratacji półwodnego fosfogipsu

do dwuwodnego siarczanu wapnia. Procesowi ultradźwiękowego mieszania pulpy towarzyszy jednak wzrost temperatury mieszaniny, który zmniejsza rozpuszczalność domieszek w kwasie ługującym i spowalnia uwadnianie fosfogipsu, co po dość krótkim czasie hamuje dalszy postęp procesu ługowania i hydratacji fosfogipsu.

Zastosowany sposób 10-minutowej „aktywacji” ultradźwiękowej procesu ługowania poprawia znacznie efektywność ługowania domieszek i zwiększa hydratację fosfogipsu względem zwykle stosowanego mieszania mechanicznego. Efekt ten jest większy w przypadku 5% kwasu siarkowego.

Dzięki stosowaniu ultradźwiękowej „aktywacji” procesu ługowania, można 5% kwasem osiągnąć efekt wylugowania ziem rzadkich zbliżony do wydajności ługowania jaką ma 10% kwas siarkowy przy mechanicznym mieszaniu pulpy. Usprawnić to może opracowany uprzednio proces bezodpadowej utylizacji fosfogipsu odzysk pierwiastków ziem rzadkich z kwasu ługującego.

Zastosowanie generatorów ultradźwięków do „aktywacji” innych hydrometalurgicznych procesów przeróbki rud, koncentratów lub odpadów może znacznie poprawić efektywność tych procesów.

#### LITERATURA

- JAROSIŃSKI A. i in. (1989), *Utilization of Kola phosphogypsum after rare earth recovery*, Phosphorus & Potassium, No. 164, s. 24–28.
- KIJKOWSKA R., KOWALCZYK J., MAZANEK Cz., PAWŁOWSKA-KOZIŃSKA D. (1988), *Fosfogips apatytowy – surowiec do otrzymywania ziem rzadkich i gipsu*, Warszawa, Wydawnictwa Geologiczne.
- KIJKOWSKA R. i in. (1989), *Rare earth elements from Kola apatite phosphogypsum*, Phosphorus & Potassium, No. 163, s. 22–26.
- KOWALCZYK J. (1988), *Metody ilościowej analizy ziem rzadkich w fosfogipsie*, Politechnika Krakowska, Monografia 74, s. 135–144.
- KOWALCZYK J. (1992), *Wpływ temperatury na hydratację fosfogipsu poapatytowego*, Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii, 27, s. 97–100.
- OSIECKA E. (1980), *Fosfogips. Spoiwa i elementy budowlane*. Warszawa, Arkady.
- TODOROVSKY D.S. i in. (1993), *The sulfuric acid processing of rare earth concentrate with high calcium content*, Hydrometallurgy, v. 33, s. 359–365.

**Kowalczyk J.** (1994), The effect of ultrasound on the process of acidic leaching of apatite phosphogypsum. *Physicochemical Problems of Minerals Processing*, 28, 159–163 (Polish text)

The effect of ultrasound on the leaching efficiency of apatite phosphogypsum by sulphuric acid solution was studied. Ultrasonic stirring gave a disintegration of solid phase as well as an increase in pulp temperature. The rate of hydration hemihydrate phosphogypsum to dihydrate calcium phosphate increases but the solubility of rare earth's sulphates in the leaching solution decreases. The best leaching was achieved when short (5–10 minutes “activation”) ultrasonic treatment were made at the beginning of the leaching process.