

Andrzej JAROSIŃSKI*
Czesław MAZANEK*

OTRZYMYWANIE FLUORKOWYCH KONCENTRATÓW ZIEM RZADKICH W PROCESIE UTYLIZACJI FOSFOGIPSU POAPATYTOWEGO

Przedstawiono metodę otrzymywania fluorkowych koncentratów ziem rzadkich z fosfogipsu poapatytowego. Proces ten składa się z dwóch etapów: ługowanie fosfogipsu 10% roztworem kwasu siarkowego oraz wydzielanie koncentratu ziem rzadkich z roztworu stosując jako czynnik strącający kwas fluorowodorowy. Zawartość ziem rzadkich w fluorkowych koncentratkach była wyższa niż w koncentratkach uzyskanych przez zatężanie roztworów kwasu siarkowego i wynosiła około 40%.

WPROWADZENIE

W Polsce została opracowana metoda kompleksowej przeróbki fosfogipsu poapatytowego na koncentrat ziem rzadkich iianhydryt z jednoczesnym odzyskiem związków fosforu (Kijkowska 1988, Jarosiński 1989). Proces wydzielania koncentratów ziem rzadkich można realizować metodami klasycznymi, takimi jak krystalizacja oraz strącanie, względnie na drodze ekstrakcji bądź wymiany jonowej (Kijkowska 1990). Zarówno względy techniczne, jak i ekonomiczne zadecydowały, że do technologicznej realizacji kompleksowej przeróbki fosfogipsu poapatytowego wytypowano metodę krystalizacji poprzez zatężanie roztworów kwasu siarkowego (Jarosiński 1990). Zagadnienie wydzielania koncentratów ziem rzadkich z roztworów po ługowaniu fosfogipsu poapatytowego jest nadal aktualne ze względu na niską zawartość pierwiastków ziem rzadkich w produkcie, powstawanie produktów odpadowych czy obecność w koncentratkach uzyskanych w skali technicznej zanieczyszczeń pochodzących z korozji aparatury. Skład chemiczny koncentratów ziem rzadkich otrzymanych z fosfogipsu poapatytowego metodami klasycznymi zamieszczono w tabeli 1.

Tabela 1

Zawartość wybranych składników w koncentratkach ziem rzadkich

Metoda otrzymywania koncentratu	Zawartość składników [% wag.]					
	Ln_2O_3	CaO	P_2O_5	SO_3	F	H_2O
Neutralizacja	2,8	4,5	1,3	6,3	0,3	78,0
Zatężanie	19,7	5,9	0,65	43,7	0,19	31,8

* Instytut Chemii i Technologii Nieorganicznej, Politechnika Krakowska, ul. Warszawska 24, 31-155 Kraków.

Mimo opracowanej i zweryfikowanej w skali przemysłowej technologii kompleksowej przeróbki fosfogipsu poapatytowego prowadzone są dalsze badania nad poprawą efektów zarówno procesu ługowania fosfogipsu roztworami kwasu siarkowego, jak i wydzielania koncentratów ziem rzadkich z powyższych roztworów (Kowalczyk 1989). Oba procesy decydują o sumarycznej wydajności procesu odzysku ziem rzadkich.

Celem badań przedstawionych w powyższym artykule było opracowanie odmiennego sposobu wytwarzania koncentratów ziem rzadkich w stosunku do dotychczas proponowanych w literaturze metod.

Przedmiotem badań był fosfogips poapatytowy, z którego na drodze ługowania przeprowadzano pierwiastki ziem rzadkich do roztworu kwasu siarkowego, a następnie wytrącano je w postaci rozpuszczalnego osadu trójfluorku.

CZEŚĆ DOŚWIADCZALNA

W pracach doświadczalnych prowadzonych w skali laboratoryjnej stosowano metody analizy chemicznej, opisane przez (Marczenko, 1979). Roztwór wyjściowy otrzymywano przez ługowanie fosfogipsu poapatytowego, będącego produktem procesu półwodnianowego rozkładu apatyty przekrystalizowanego do dwuwodzianu. Czynnikiem ługującym był 10% roztwór kwasu siarkowego. Parametry powyższego procesu były następujące: temperatura 60°C , czas ługowania 60 minut, stosunek fazy stałej do ciekłej 1 : 2. Na podstawie uprzednio zebranych doświadczeń nad ługowaniem ziem rzadkich z fosfogipsu poapatytowego stwierdzono, że powyższe parametry są optymalne.

Tabela 2

Skład fazy ciekłej uzyskanej po ługowaniu
fosfogipsu poapatytowego

Składnik	$\sum \text{Ln}$	Ca	Al	Fe	Sr	Na	Gęstość [g·cm ⁻³]
Stężenie [g·dm ⁻³]	0,93	0,96	0,1	$29,2 \cdot 10^{-3}$	$38,2 \cdot 10^{-3}$	$28,8 \cdot 10^{-3}$	1,06

Skład chemiczny otrzymanego roztworu ilustruje tabela 2, pH roztworu wyjściowego wynosiło 1,0. Do strącania fluorkowych osadów ziem rzadkich użyto 40% roztworu kwasu fluorowodorowego. We wstępnej serii pomiarów użyto stechiometryczną ilość kwasu fluorowodorowego, potrzebną do wytrącenia trójfluorków pierwiastków ziem rzadkich. Wprowadzenie takich ilości jonów fluorkowych do roztworu nie powodowało wytrącania osadu. Następnie na drodze empirycznej ustalono niezbędną ilość kwasu fluorowodorowego, potrzebną do wytrącenia osadu. Początkowo badania prowadzono w temperaturze otoczenia, lecz z uwagi na słabą filtrowalność otrzymanych osadów prób tych zaniechano.

Zasadnicze pomiary wykonano w temperaturze 60°C przy ujednoliconym mechanicznym

mieszaniu układu reakcyjnego. W poszczególnych próbach stosunek wagowy czynnika strącającego do masy roztworu kształtował się na poziomie od 0,014 do 0,019. Wszystkie doświadczenia wykonano dwukrotnie, a podane wyniki stanowią wartości średnie.

Skład fazowy otrzymanych koncentratów określono na drodze rentgenograficznej stosując dyfraktometr DRON-1.

WYNIKI I ICH DYSKUSJA

Wstępne badania wykazały, że strącanie pierwiastków ziem rzadkich z roztworów uzyskanych po ługowaniu fosfogipsu poapatytowego następowało przy znacznym nadmiarze jonów fluorkowych w stosunku do ilości stechiometrycznej. Na podstawie serii pomiarów ustalono, że stosunek wagowy kwasu fluorowodorowego do roztworu wyjściowego, przy którym następuje wytrącanie osadu fluorkowego, wynosił 0,014. Proces przebiega według sumarycznej reakcji:



Wprowadzenie ponadstechiometrycznej ilości jonów fluorkowych związane jest zapewne z obecnością jonów glinu i żelazowych w badanych roztworach, tworzących z jonami fluorkowymi liczne kompleksy. Dlatego też ustalenie parametrów dla procesów zachodzących w tak złożonym układzie nie można opierać wyłącznie na obliczeniach fizykochemicznych.

Stopień wytrącania poszczególnych składników wyliczono z zależności:

$$\eta = \frac{\eta_{io} - \eta_{ik}}{\eta_{io}} \cdot 100\%$$

gdzie:

- η - stopień wytrącenia (odzysku) danego składnika z roztworu,
- η_{io} - zawartość początkowa składnika "i" w roztworze wyjściowym,
- η_{ik} - zawartość składnika "i" w roztworze po wytrąceniu osadu,

Tabela 3

Wpływ czynnika strącającego na stopień strącania
wybranych jonów

Lp.	Stosunek HF : roztwór [g/g]	Stopień wytrącenia jonów [%]				
		$\sum \text{Ln}$	Ca	Na	Al	Sr
1	0,014	94,6	30,5	100	72,0	42,5
2	0,017	94,6	31,2	100	67,2	41,8
3	0,019	94,6	32,8	100	64,9	42,3

Uzyskane stopnie wytrącenia wybranych składników z roztworu zamieszczono w tabeli 3, natomiast skład chemiczny otrzymanych fluorkowych koncentratów ziem rzadkich podano w tabeli 4.

Z powyższych danych wynika, że stopień wytrącenia ziem rzadkich z roztworu przyjmuje wysokie wartości i w zakresie stosunku wagowego kwasu fluorowodorowego do roztworu od 0,014 do 0,019 jest stały. Należy sądzić, że wytrącają się trudno rozpuszczalne kompleksy Na_3AlF_6 , którego pK wynosi 27, czy Na_3FeF_6 . Bilans glinu wskazuje, że jony glinu tworzą również inne trudno rozpuszczalne związki typu $\text{Al}(\text{AlF}_6)$, którego pK wynosi 9,4. Wzrost udziału czynnika strącającego powoduje zmniejszenie stopnia wytrącenia jonów glinowych.

Zasadniczą zaletą proponowanej metody jest otrzymanie fluorkowych koncentratów ziem rzadkich o zawartości około 40% i stosunkowo niskiej zawartości fluorku wapnia.

Osady fluorków ziem rzadkich otrzymywane w temperaturze otoczenia były trudne do filtracji i przemycania. Wytrącanie fluorkowych osadów w temperaturze 60°C i utrzymywaniu osadu w roztworze przez okres co najmniej 1 godziny prowadziło do uzyskania osadów łatwo filtrujących się.

Tabela 4

Skład chemiczny fluorkowych koncentratów ziem rzadkich
otrzymanych metodą strącaniową [% wag]

Składnik	Koncentrat [% wag]		
	1	2	3
$\sum \text{Ln}$	37,55	38,12	38,78
Ca	12,71	13,05	13,70
Sr	0,69	0,69	0,71
Fe	1,10	1,08	1,07
Al	3,07	2,91	2,85
Na	1,29	1,26	1,26
F	39,63	38,84	39,32

Następnie wykonano analizę rentgenograficzną fluorkowych koncentratów ziem rzadkich po ich uprzednim wyprażeniu w temperaturze 800°C . Wyniki analizy zamieszczono w tabeli 5. Dane rentgenograficzne wskazują, że otrzymany koncentrat zawiera mieszaninę trójfluorków ziem rzadkich oraz fluorku wapnia. Wyodrębnienie poszczególnych faz trójfluorków ziem rzadkich na podstawie dyfraktogramów jest niemożliwe z uwagi na duże podobieństwo parametrów sieciowych poszczególnych fluorków ziem rzadkich (tabela 6).

Z proponowanej metody otrzymywania fluorkowych koncentratów ziem rzadkich płyną dodatkowe korzyści, takie jak krótki czas trwania procesu, jak i praktycznie ich stały skład w odróżnieniu od metody wytrącania trudno rozpuszczalnych fluorków, fosforanów i wodorotlenków pierwiastków ziem rzadkich, oraz innych soli przez neutralizację amoniakiem roztworu po ługowaniu do $\text{pH} \approx 8,5$.

W zakończeniu należy zaznaczyć, że wprowadzenie do układu dodatkowej ilości jonów fluorkowych nie komplikuje w sposób istotny przeróbki fosfogipsu poopatytowego, ponieważ jego kompleksowa przeróbka uwzględni zagadnienie przetwarzania fluoru. Ponadto

Tabela 5

Rentgenowska analiza fazowa otrzymanych
fluorkowych koncentratów ziem rzadkich

Koncentrat						Faza
1		2		3		
d [Å]	J/J ₀	d [Å]	J/J ₀	d [Å]	J/J ₀	
				3,59	30	LnF ₃
3,53	30	3,53	30	3,53	30	LnF ₃
3,227	30					LnF ₃
		3,209	40			LnF ₃
3,153	40	3,150	50	3,150	50	LnF ₃
3,138	100	3,143	100	3,136	100	CaF ₂
		2,014	25	2,029	5	LnF ₃
1,965	30	1,966	30	1,965	30	LnF ₃
1,930	70	1,920	65	1,929	70	CaF ₂
1,647	30	1,646	30	1,448	25	CaF ₂

Tabela 6

Odległości międzypłaszczyznowe dla fluorków pierwiastków
ziem rzadkich według ASTM

CaF ₂		LaF ₃		NaF ₃	
d [Å]	J/J ₀	d [Å]	J/J ₀	d [Å]	J/J ₀
3,640	40	3,670	40	3,600	40
3,550	35	3,590	30	3,520	30
3,195	100	3,229	100	3,158	100
2,545	12	2,569	12	2,516	14
2,054	45	2,075	50	2,030	45
2,004	50	2,025	55	1,982	55
1,788	30	1,806	30	1,768	30
1,728	18	1,745	20	1,708	20

opracowana przez autorów metoda wydzielania fluorkowych koncentratów ziem rzadkich ma tę zaletę w stosunku do opisanych w literaturze metod strącaniowych, że praktycznie nie dostarcza produktów odpadowych.

PODSUMOWANIE

Przedstawione wyniki badań pozwalają sądzić, że proces wydrebniania fluorkowych koncentratów ziem rzadkich można realizować na drodze strąceniowej z użyciem, jako czynnika strącającego, jonów fluorkowych. Świadczą o tym:

- wysoki stopień wytrącenia ziem rzadkich z roztworów,
- zawartość w koncentracie praktycznie tylko faz fluorkowych, co jest istotne z punktu widzenia ich dalszego przetwarzania,
- zawartość ziem rzadkich w fluorkowych koncentratów ziem rzadkich jest wyższa niż w koncentratów uzyskanych metodą krystalizacji przez zatężanie kwasu siarkowego do 40% H_2SO_4 , czy też na drodze neutralizacji roztworu amoniakiem.

LITERATURA

- Jarosiński A., Kijkowska R., Kowalczyk J., Mazanek Cz., Mikołajczyk T., Natanek W., Ostrowski Cz., Pawłowska D., 1989, Phosphorus and Potassium vol.164, 24-28.
- Jarosiński A. i inni, 1990, Przem. Chem., 6, 520-523.
- Kijkowska R., Kowalczyk J., Mazanek Cz., Pawłowska-Kozińska D., Fosfogips apatytowy - surowiec do otrzymywania ziem rzadkich i gipsu, Wydawnictwo Geologiczne, Warszawa 1989, s.38-68.
- Kijkowska R., Mazanek Cz., 1990, Otrzymywanie koncentratów ziem rzadkich z apatytu, w: Praca Zbiorowa "Pierwiastki ziem rzadkich - surowce technologiczne, zastosowanie", WNT, Warszawa, s.133-145.
- Kowalczyk J., Mazanek Cz., 1989, Otrzymywanie wodorotlenków ziem rzadkich w procesie utylizacji fosfogipsu poapatytowego, Fizykochemiczne Probl. Miner., 21, 73-78.
- Marczenko Z., 1979, Spektrometryczne oznaczanie pierwiastków, PWN, Warszawa.

Jarosiński A., Mazanek Cz., Preparation of rare earths fluoride concentrate for utilization of apatite phosphogypsum. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 25 (1992), 91 - 96 (Polish text).

A new method of production of rare earths concentrates from apatite phosphogypsum is presented. The process consists of two steps: apatite phosphogypsum leaching with 10% sulphuric acid solution and separation of rare earths concentrate from the pregnant sulphuric acid solution, using hydrofluoric acid as the precipitating agent. The content of the rare earths metals in the fluoride concentrates was higher than that in the concentrates obtained by preconcentration applying evaporation of the sulphuric acid solutions, and amounted to ~40%.