

Jerzy KOWALCZYK*
Czesław MAZANEK*

OTRZYMYWANIE WODOROTLENKÓW ZIEM RZADKICH W PROCESIE UTYLIZACJI FOSFOGIPSU POAPATYTOWEGO

Przedstawiono metody otrzymywania wodorotlenków ziem rzadkich w procesie utylizacji fosfogipsu poapatytowego. Techniczny koncentrat ziem rzadkich w procesie hydrometalurgicznej przeróbki zostaje oczyszczony od siarczanów i fosforanów metali ziem alkalicznych i ciężkich na drodze konwersji do wodorotlenków, selektywnego roztwarzania i wytrącania. Opracowana metoda zapewnia wytwarzanie chemicznie czystych wodorotlenków ziem rzadkich.

1. Wprowadzenie

Fosfogips poapatytowy, uciążliwy odpad w technologii kwasu siarkowego, to cenne źródło pierwiastków ziem rzadkich. Proces odzysku ziem rzadkich z fosfogipsu następuje w kilku etapach (Kijkowska 1988), otrzymując w jego efekcie koncentrat ziem rzadkich o stopniu wzbogacenia zależnym od użytej technologii. Stosowane są dwie techniki wydzielania koncentratu ziem rzadkich z 10-15% kwasu siarkowego stosowanego do ługowania fosfogipsu poapatytowego. Pierwszy sposób to neutralizacja kwaśnych ługów amoniakiem (Kijkowska 1988), drugi to zateżanie ługów poprzez odparowanie wody i wysolenie związków ziem rzadkich w około 45% H_2SO_4 , (Kijkowska 1988a). Skład chemiczny koncentratów ziem rzadkich otrzymanych wspomnianymi sposobami podano w tabeli 1.

Koncentraty ziem rzadkich otrzymane w procesie utylizacji fosfogipsu poapatytowego są koncentratami ubogimi, a ponadto skład fizykochemiczny jest bardzo odmienny od typowego składu przemysłowego przerabianych koncentratów ziem rzadkich..

Opracowano metody pozwalające na chemiczną przeróbkę koncentratu ziem rzadkich z koncentratu wydzielonego metodą neutralizacji (Kijkowska

*Instytut Chemii Nieorganicznej i Metalurgii Pierwiastków Rzadkich, Politechnika Wrocławska, 50-370 Wrocław, wybrzeże Wyspiańskiego

Skład (%) koncentratów ziem rzadkich

Koncentrat otrzymany metodą	Zawartość %					
	Ln_2O_3	CaO	SO_3	P_2O_5	F	H_2O
A. Neutralizacji	2,8	4,5	6,3	1,3	0,3	78
B. Zateżnienia	19,8	6,9	40,1	0,3	0,1	32

1988), jednak nie były one zadowalające ze względów ekonomicznych i technicznych. Koncentrat wydzielony metodą zateżnienia kwasu ługującego wymagał opracowania odpowiedniej metody jego przeróbki.

Celem pracy było opracowanie propozycji technologii przeróbki wstępnej koncentratów ziem rzadkich, otrzymywanych w procesie utylizacji fosfogipsu poopatytowego, na czyste wodorotlenki ziem rzadkich.

2. Część doświadczalna

W pracach eksperymentalnych wykonanych w skali laboratoryjnej i wielkolaboratoryjnej stosowano metody analityczne zgodne z metodami opisanymi w (Jasiński 1987) i (Kowalczyk 1988). Eksperymenty były wykonywane w typowej aparaturze laboratoryjnej przy użyciu odczynników chemicznych o czystości analitycznej lub technicznej w zależności od rodzaju wykonywanej czynności analitycznej czy technicznej.

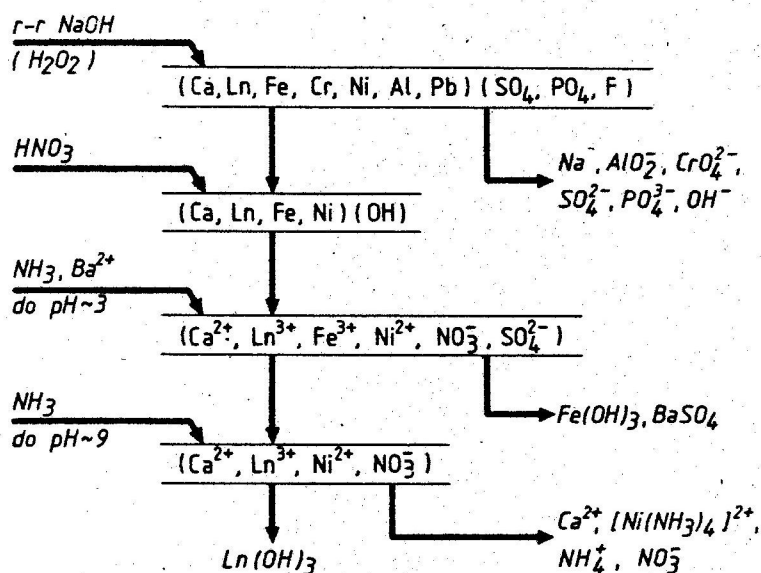
3. Wyniki i dyskusja wyników

Koncentraty ziem rzadkich otrzymane przez zateżnienie ługującego fosfogipsu poopatytowego kwasu siarkowego to mieszanina (izomorficzna) siarczanów i fluorków ziem rzadkich i wapnia. Prócz tych głównych składników w koncentratkach technicznych często występują domieszki pochodzące z korozji aparatury (najczęściej są to żelazo, nikiel, chrom, glin, ołów), które również muszą być usunięte w procesie przeróbki.

Podstawą przeróbki koncentratu technicznego jest trójetapowy proces chemiczny:

1. Kaustyfikacja.
2. Selekttywne wytrącanie zanieczyszczeń.
3. Selektywne wytrącanie wodorotlenków ziem rzadkich.

Najważniejszymi dla procesu są reakcje zachodzące na etapie kaustyfikacji surowego koncentratu. Zachodzą tu reakcje chemiczne przedstawione schematycznie na rysunku 1, wyjaśniające również ideę całego procesu technologicznego.



Rys. 1. Procesy chemiczne przeróbki technicznej koncentratów na chemiczne czyste wodorotlenki ziem rzadkich

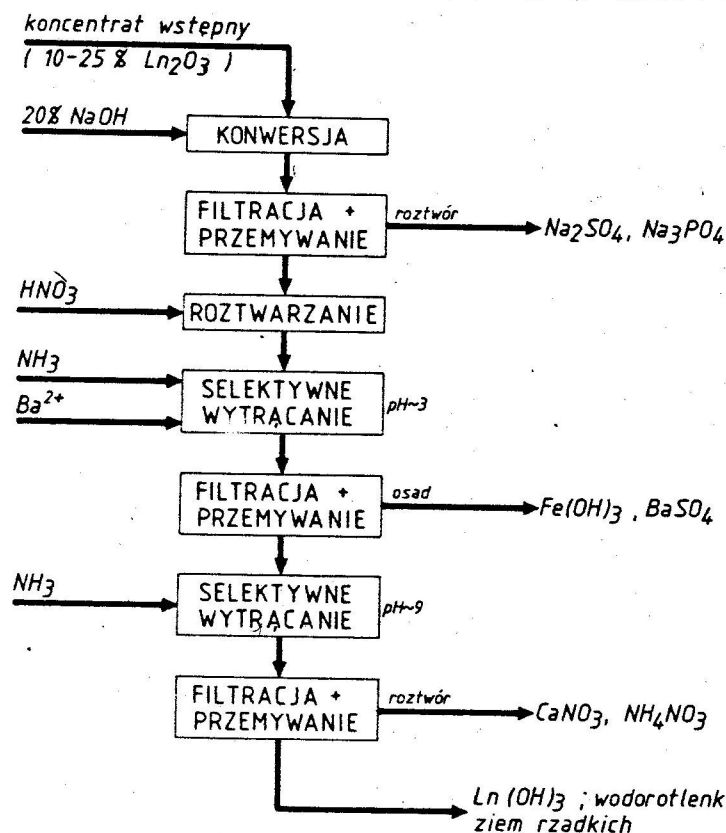
Fig. 1. Chemical processes applied in pure rare earths hydroxides recovery from technical concentrates

Tabela 2

Skład (%) koncentratów i wodorotlenków ziem rzadkich w przeliczeniu na tlenki ziem rzadkich

Koncentrat otrzymany metodą	Ln ₂ O ₃	CaO	La ₂ O ₃	CeO ₂	Pr ₆ O ₁₁
szczawianowo-wodorotlenkową	98,1	2,0	22,0	45,5	4,9
wodorotlenkową	97,8	1,9	23,7	50,7	5,0
Koncentrat otrzymany metodą	Nd ₂ O ₃	Sm ₂ O ₃	Eu ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	Gd ₂ O ₃
szczawianowo-wodorotlenkową	16,6	2,5	0,55	4,7	1,9
wodorotlenkową	16,2	2,1	0,48	0,50	1,0

W porównaniu ze stosowaną uprzednio metodą szczawianowo-wodorotlenkową opracowana przez autorów metoda wodorotlenkowa (rys. 2) jest dużo prostsza i tańsza. Sprawdzona w skali wielkolaboratoryjnej metoda pozwala na wytwarzanie czystych wodorotlenków ziem rzadkich w sposób względ-



Rys. 2. Schemat procesu otrzymywania ziem rzadkich z koncentratu technicznego metodą wodorotlenkową

Fig. 2. Process diagram of rare earths recovery from technical concentrate by hydroxide method

nie prosty i przy stosowaniu typowych chemikaliów. W tabeli 2 podano wyniki szczegółowej analizy chemicznej wodorotlenków ziem rzadkich otrzymanych metodami wodorotlenkową oraz szczawianowo-wodorotlenkową.

Otrzymane według metody wodorotlenki ziem rzadkich różnią się nieco składem od składu ziem rzadkich w wyjściowym kwasie ługującym. Dotyczy to pewnej obniżki stężeń pierwiastków tzw. grupy itrowej, których ilość jest nieco niższa w koncentracie otrzymanym metodą zateżniania kwasu siarkowego. Jednak względna prostota i taniość opracowanej metody rekompensuje ten jej jedyny mankament.

Opisana tu tzw. wodorotlenkowa metoda otrzymywania czystych wodorotlenków ziem rzadkich może być również stosowana do przeróbki innych typów koncentratów ziem rzadkich, w szczególności zawierających jako domieszki znaczne ilości ziem alkalicznych oraz takich anionów jak siarczany, fosforany i fluorki.

Czystość otrzymywanych opracowaną metodą wodorotlenków jest wystarczająco wysoka aby otrzymany koncentrat wodorotlenkowy był bezpośrednio stosowany w procesach otrzymywania poszczególnych związków i metali ziem rzadkich.

4. Literatura

- Kijkowska R., Kowalczyk J., Mazanek Cz., Pawłowska-Kozińska D., Fosfogips apatytowy - surowiec do otrzymywania ziem rzadkich i gipsu, Wydawnictwa Geologiczne, Warszawa 1988.
- Jasiński A., i wsp., Raport nr 18/87 Instytutu Chemii Nieorganicznej i Metalurgii Pierwiastków Rzadkich Politechniki Wrocławskiej, dla CPBP 03.08, 1987.
- Kowalczyk J., Monografia nr 74, Politechnika Krakowska, 1988, s. 135-144.
- Kijkowska R., Mazanek Cz., Pawłowska-Kozińska D., Monografia nr 74, Politechnika Krakowska, 1988, s. 15-32.

ABSTRACT

Kowalczyk J., Mazanek Cz., 1989. Preparation of rare earths hydroxides in the utilization of apatite phosphogypsum., Physicochemical Problems of Mineral Processing., 21; 73-77 (polish text)

Methods of preparation of rare earths hydroxides in the processing of apatite phosphogypsum are presented. Technical grade concentrate of rare earths is purified hydrometallurgically. Purification involves removal of sulphates and phosphates of alkaline and heavy metals by conversion of hydroxides, selective dissolving, and precipitation. The process enables for production of chemical grade hydroxides of the rare earths.

СОДЕРЖАНИЕ

Е.Ковальчик, Ч.Мазанек, 1989. Получение гидроокисей редких земель в процессе утилизации послеапатитного фосфогипса, Физикохимические вопросы обогащения, 21; 73-77.

Представлен метод получения гидроокисей редкоземельных элементов в процессе утилизации послеапатитного фосфогипса. Технический концентрат редких земель в процессе гидрометаллургической переработки очищается от сульфатов и фосфатов тяжелых металлов и щелочных земель на пути конверсии в гидроокиси, селективного растворения и осаждения. Разработанный метод обеспечивает образование химических чистых гидроокисей редкоземельных элементов.