



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) **DD** (11) **262 845 A1**4(51) C 01 F 17/00
C 22 B 59/00**AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN**

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	WP C 01 F / 305 547 4	(22)	31.07.87	(44)	14.12.88
------	-----------------------	------	----------	------	----------

(71)	VFB Agrochemie Piesteritz, Straße der Neuerer 126, Wittenborg-Piesteritz, 4692, DD
(72)	Richter, Herfried, Dr. Dipl.-Chem.; Schmitt, Ado, Dipl.-Ing.; Lesch, Lutz, Dr. Dipl.-Ing.; Merker, Gerhard, Dipl.-Ing., DD

(54) **Verfahren zum Aufschluß von Bastnäsitkonzentraten**

(55) Bastnäsit, Aufschluß, Seltenerdsulfate, Seltenerdoxalate, Schwefelsäure, Natrium-Seltenerd-Doppelsulfate, Kalium-Seltenerd-Doppelsulfate, Baryt, Fluorit, Calcit

(57) Die Erfindung betrifft den Aufschluß von Bastnäsit-Konzentraten mit 25–38% SE_2O_3 und größeren Gehalten an Begleitmineralien wie Baryt, Fluorit, Calcit, Eisen- und Manganerzen. Erfindungsgemäß werden die Bastnäsit-Konzentrate mit konzentrierter Schwefelsäure unter Ausnutzung der exothermen Reaktion zu einem trockenen Granulat umgesetzt, das nachfolgend auf 200–190 °C erhitzt wird. Durch Auslaugen der Aufschlußprodukte mit Wasser werden die Seltenerdsulfate in Lösung gebracht, wobei nachfolgend eine Trennung der Seltenen Erden von anderen löslichen Verunreinigungen durch Ausfällung von Natrium-Seltenerd-Doppelsulfaten, Kalium-Seltenerd-Doppelsulfaten oder Seltenerdoxalaten vorgenommen wird.

Patentansprüche:

1. Verfahren zum Aufschluß von Bastnäsit-Konzentraten mit mittleren Gehalten an Seltenen Erden und hohen Gehalten an Baryt, Fluorit, Calcit sowie Eisen- und Manganerzen mit Schwefelsäure, **gekennzeichnet durch die Verfahrensschritte**
 - Umsetzung von Bastnäsit-Konzentrat mit konzentrierter Schwefelsäure zu einem trockenen Granulat
 - Erhitzen des Granulates auf 200 bis 300°C über 0,5 bis 3 Stunden
 - Lösen der im Granulat entstandenen Seltenerdsulfate durch Behandeln mit Wasser
 - Ausfällen der Seltenen Erden aus den Lösungen als Natrium-Seltenerd-Doppelsulfate, Kalium-Seltenerd-Doppelsulfate oder Seltenerdoxalate.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß zum Aufschluß des Bastnäsit-Konzentrats 100 bis 150% der für die Umsetzung der enthaltenen Oxide, Carbonate und Fluoride zu Sulfaten berechneten Menge konzentrierter Schwefelsäure angewendet wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Umsetzung von Bastnäsit-Konzentrat mit Schwefelsäure kontinuierlich in einer Doppelpaddelschnecke oder einem Knetter vorgenommen wird.
4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Erhitzen des Granulats kontinuierlich in einer direkt beheizten Drehtrommel erfolgt.
5. Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß Natriumsulfat aus Filtraten der Doppelsulfat-Fällung durch Ausfällung von mehrwertigen Kationen mit Natronlauge und Natriumcarbonat zurückgewonnen wird.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft den Aufschluß von Bastnäsit-Konzentraten mit mittleren Gehalten an Seltenen Erden und größeren Gehalten an Begleitmineralien wie Baryt, Fluorit, Calcit sowie Eisen- und Manganerzen, die durch einfache Anreicherungsverfahren insbesondere durch Läuterung von Bastnäsit-Erz aus stark verwitterten oberflächennahen Schichten des Erzkörpers einer Lagerstätte mit 10–12% SE_2O_3 (Oxide der Seltenen Erden) gewonnen werden.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Bastnäsit-Erze werden in verschiedenen Ländern (USA, Australien, VR China, Burundi, Madagaskar) mit Gehalten von 2–10, vorzugsweise 7–10% SE_2O_3 abgebaut und durch vorwiegend Flotationsverfahren auf handelsübliche Konzentrate mit > 60% SE_2O_3 aufgearbeitet.

Bastnäsit-Erze aus dem Vorkommen in Mountain Pass/USA mit 7–10% SE_2O_3 werden durch Naßmahlung fein zerkleinert und heiß flotiert. In mehreren Flotationsstufen werden mit 75–80%iger Ausbeute Konzentrate mit 63% SE_2O_3 erhalten. Als Flotationshilfsmittel werden Natriumsilikofluorid, Ammoniummagnesiumsulfonat und Ölsäure verwendet. Aus dem Konzentrat kann durch Behandeln mit Salzsäure und Herauslösen von Erdalkalicarbonaten eine nochmalige Anreicherung auf 68–74% SE_2O_3 erreicht werden. (D. R. Maneval, Mineral Industries 31 [1962], 8, 1–8)

Aus dem Vorkommen in Baiyun-ebo/VR China wird Bastnäsit-Konzentrat mit > 68% SE_2O_3 durch Flotation mit Alkyl- und Arylhydroxysäuren und Ölsäure gewonnen (Xu Xuefang, Wu Xianglin, Huang Linxuan, New Frontiers in Rare Earth Science an Applications, Beijing 1985, 71–78).

Der Aufschluß von Bastnäsit-Konzentraten mit hohen Gehalten an Seltenen Erden kann nach verschiedenen Verfahren erfolgen. Bastnäsit-Konzentrat mit > 60% SE_2O_3 wird in die 1,3fache Menge konzentrierter Schwefelsäure eingetragen; die Mischung wird auf 480°C erhitzt und bei dieser Temperatur gehalten bis die Entwicklung von Fluorwasserstoff beendet ist. Die trockenen granulierten Sulfate werden bei 650–750°C calciniert, wobei die meisten Bestandteile mit Ausnahme der Seltenerdsulfate wasserunlöslich werden. Die Seltenerdsulfate werden aus der Aufschlußmasse mit kaltem Wasser ausgelaugt; durch Eintragen der Seltenerdsulfatlösung in kochende 50%ige Natronlauge werden recht reine Seltenerdhydroxide gewonnen (V. E. Shaw et. al., nach L. R. Eyring, Progress in the Science and Technology of the Rare Earths, Vol. 1, Oxford–London–New York–Paris 1964, S. 42–43).

Nach anderen Angaben wird Bastnäsit bei 200°C mit 100% Überschuß an 98%iger Schwefelsäure aufgeschlossen und zur Vervollständigung des Aufschlusses und völligen Entfernung des Fluors auf 900°C erhitzt. Die resultierenden wasserfreien Seltenerdsulfate werden mit kaltem Wasser aufgelöst (R. Callow, Industrial Chemistry of the Lanthanons, Yttrium, Thorium und Uranium, Oxford, London ... 1967, S. 78–79). Nach einem anderen Verfahren wird Bastnäsit-Konzentrat mit 68–72% SE_2O_3 mit konzentrierter Salzsäure behandelt, wobei ein Teil der Seltenen Erden als Seltenerdchloridlösung erhalten wird. Der unlösliche Rückstand besteht aus Seltenerdfluoriden. Durch Behandeln mit Alkalihydroxid werden die Seltenerdfluoride zu Seltenerdhydroxiden umgesetzt. Die gewaschenen Seltenerdhydroxide werden zur Neutralisation von überschüssiger Salzsäure in der vorher erhaltenen Seltenerdchloridlösung eingesetzt (P. R. Kruesi und G. Duker, Journal of Metals 17 [1965], 847–849).

Bekannt ist auch die Calciniierung bei etwa 650°C von durch Flotation auf 60% SE_2O_3 angereichertem Bastnäsit-Konzentrat, wobei das 3wertige Cer in Cer(IV)-oxid überführt und Fluor weitgehend ausgetrieben wird. Durch Behandeln des calcinierten Produktes mit Salzsäure werden die 3wertigen Seltenen Erden in Lösung gebracht, wobei ein hochangereichertes Cer(IV)-oxid zurückbleibt (Anon., World Mining 19, 1966, 3, 40–43).

Bastnäsit-Konzentrate können auch durch Erhitzen einer Suspension mit konzentrierter Alkalilauge bei 100–150°C zur Entfernung der enthaltenen Fluoride behandelt werden. Dabei werden die Seltenen Erden als Seltenerdhydroxide gewonnen. Durch Erhitzen auf 500–700°C werden Reste von enthaltenen Fluorcarbonaten zerstört und gleichzeitig Cer(III)-hydroxid zu Cer(IV)-oxid umgesetzt. Durch Behandeln mit Salzsäure werden 3wertige Seltenerdoxide gelöst und Cer(IV)-oxid bleibt ungelöst (US-Patent 3.619,128).

Bei allen angeführten Verfahren werden Konzentrate mit > 60% SE_2O_3 eingesetzt. Bei der Anreicherung auf diese Gehalte gehen aber während der Flotation beträchtliche Mengen (über 25%) der in den abgebauten Erzen enthaltenen Seltenen Erden verloren.

Es wurde deshalb bereits versucht, Bastnäsit-Erze mit geringen Gehalten an Seltenen Erden unter Umgehung von Flotationsverfahren direkt chemisch aufzuarbeiten. So wurde ein Verfahren angegeben, bei dem Bastnäsit mit 10% SE_2O_3 und Anteilen an $CaCO_3$, SiO_2 und $BaSO_4$ calciniert und mit 57%iger Salpetersäure behandelt wird. Nach Abtrennung unlöslicher Anteile werden die Seltenen Erden durch Flüssig-Flüssig-Extraktion mit Tributylphosphat von Erdalkalinitraten getrennt und durch Reextraktion mit Wasser als Seltenerdnitratlösung mit 98% Ausbeute gewonnen (C. J. Baroch, M. Smutz, E. H. Olson, Mining Engineering 11, 1959, 3, 315–319). Aus Bastnäsit-Erz mit 10,4% SE_2O_3 und Anteilen an $CaCO_3$, $SrCO_3$ und $BaSO_4$ wurden durch kontrollierte Zugabe von Salz- und Salpetersäure selektiv $CaCO_3$ und $SrCO_3$ herausgelöst; der resultierende Rückstand aus Seltenerdfluorcarbonat und $BaSO_4$ wurde mit konzentrierter Schwefelsäure bei 350°C aufgeschlossen und die Seltenerdsulfate mit Wasser aufgelöst (DD-Patent 233.810).

Nachteilig an den angegebenen Verfahren zur Aufarbeitung von Bastnäsit-Erz mit geringen Gehalten an SE_2O_3 ist, daß einerseits der Aufschluß mit Salpetersäure mit nachfolgender Flüssig-Flüssig-Extraktion apparativ aufwendig ist und andererseits die Aufarbeitung nach DD-Patent 233.810 nur begrenzt ist auf solche Bastnäsit-Erze, die frei von Fluorit, Mangan- und Eisenerzen sind.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, ein ökonomisch günstiges und apparativ einfach durchzuführendes Verfahren zum Aufschluß von Bastnäsit-Konzentraten mit 25–38% SE_2O_3 und hohen Gehalten an Begleitmineralien, wie Baryt, Fluorit, Calcit, Eisen- und Manganerzen, vorzuschlagen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, den Aufschluß der Bastnäsit-Konzentrate so zu gestalten, daß der Einsatz von Rohstoffen und Energie niedrig gehalten, der Anfall von Abprodukten durch Recycling weitgehend vermieden und die Korrosion der Aggregate für die Durchführung des Verfahrens weitgehend ausgeschaltet werden.

Es wurde gefunden, daß Bastnäsit-Konzentrate mit 25–38% SE_2O_3 und größeren Anteilen an CaF_2 , $BaSO_4$, MnO_2 , Fe_2O_3 , SiO_2 , die durch Flotationsverfahren schlecht weiter anzureichern sind, durch Kombination folgender Verfahrensschritte vorteilhaft aufgearbeitet werden können:

- Vermischen des gemahlene Bastnäsit-Konzentrates mit konzentrierter Schwefelsäure zu einem trockenen Granulat (I)
- Erhitzen des Granulates zur Austreibung von F^- als SiF_4/H_2F_2 auf 200–300°C, vorzugsweise 200°C (II)
- Auflösen der entstandenen Seltenerdsulfate zusammen mit Eisensulfat durch Behandeln mit kaltem Wasser (III)
- Abtrennung ungelöster Anteile an $BaSO_4$, $CaSO_4$, SiO_2 , MnO_2 durch Filtration (IV)
- Trennung der Seltenen Erden von anderen in Lösung enthaltenen Verunreinigungen durch Ausfällung der Seltenen Erden als Natrium-Seltenerd-Doppelsulfate durch Zusatz von Natriumsulfat, Abtrennung der Doppelsulfate durch Filtration (V)
- Umsetzung der Natrium-Seltenerd-Doppelsulfate mit Natronlauge zu Seltenerdhydroxiden und Natriumsulfat-Lösung, Abtrennung der Seltenerdhydroxide durch Filtration (VI)
- Vereinigung der Filtrate der Verfahrensschritte V und VI, Ausfällung der enthaltenen Anteile an Fe^{3+} und Mn^{2+} als $Fe(OH)_3$ und $MnO(OH)_2$ durch Zusatz von Natronlauge und Oxydationsmitteln bei pH 8–9 und von vorhandenen Spuren von Zn^{2+} , Ca^{2+} und anderen 2wertigen Metallen durch nachfolgender Zugabe von Na_2CO_3 , Abtrennung der Fällungsprodukte durch Filtration (VII)
- Kristallisation von $Na_2SO_4 \cdot 10 H_2O$ aus der bei Verfahrensschritt VII anfallenden Natriumsulfatlösung durch Kühlung auf -5°C bis +5°C und Abtrennung der Kristalle durch Zentrifugieren oder Filtration (VIII)
- Aufkonzentrieren der als Filtrat bei Verfahrensschritt VIII enthaltenen Natriumsulfatlösung und Rückführung zur Fällung von Natrium-Seltenerd-Doppelsulfaten (IX)

Das erfindungsgemäße Verfahren ist dahingehend modifizierbar, daß ab Verfahrensschritt V anstelle von Natriumsulfat Kaliumsulfat und anstelle von Natronlauge Kalilauge eingesetzt werden. In diesem Falle können die analog VII anfallenden K_2SO_4 -Lösungen der Düngemittelproduktion zugeführt werden.

Erfindungsgemäß wird das auf Korngröße < 0,5 mm gemahlene Bastnäsit-Konzentrat mit 100–150%, vorzugsweise 110%, der für die Umsetzung der enthaltenen Oxide, Carbonate und Fluoride zu Sulfaten berechneten Mengen technischer, konzentrierter Schwefelsäure rasch vermischt, wobei eine exotherme Reaktion einsetzt und unter Entwicklung von SiF_4 , H_2F_2 und CO_2 recht trockene Granalien entstehen. Die Vermischung muß sehr schnell erfolgen, damit eine weitgehend homogene Vermischung von Schwefelsäure mit dem Bastnäsit-Konzentrat vor Einsetzen der exothermen Reaktion erreicht wird. Zur Gewährleistung der Vermischung ist die kontinuierliche Dosierung von Schwefelsäure und Bastnäsit in ein kontinuierlich arbeitendes, korrosionsfestes Mischaggregat (Doppelpaddelschnecke, Ko-Knetter), das mit Absaugvorrichtung ausgestattet ist, zweckmäßig. Das resultierende Granulat wird zur Vervollständigung des Aufschlusses und der Entfernung von F^- noch 0,5–3 Stunden auf 200–300°C erhitzt, wobei dieser Verfahrensschritt zweckmäßig auch kontinuierlich in einer direkt mit Rauchgas beheizten Drehtrommel durchgeführt wird. Es wurde festgestellt, daß bei Erhitzen auf 200°C der Hauptteil des vorhandenen MnO_2 nicht angegriffen wird. Damit ist die Möglichkeit gegeben, das MnO_2 bei der Behandlung des Aufschlußproduktes im Aufschlußrückstand zu belassen. Beim Erhitzen auf 250–300°C wird dagegen ein großer Teil des MnO_2 zu Mangan(III)-sulfat umgesetzt. Beim Behandeln der Aufschlußmasse mit Wasser fallen dann lösliches Mangan(II)-sulfat und $MnO(OH)_2$ im Ergebnis der Disproportionierung an. Durch Zugabe von Reduktionsmitteln wie H_2O_2 beim Behandeln der Aufschlußmasse mit Wasser kann das $MnO(OH)_2$ als Mangan(II)-sulfat mit in Lösung gebracht werden.

Es war überraschend, daß bedingt durch die Gehalte an mit Schwefelsäure nicht reagierenden Bestandteilen des Bastnäsit-Konzentrates wie BaSO_4 und SiO_2 der Aufschluß praktisch in fester Phase durchgeführt werden kann, wobei Schwierigkeiten, die üblicherweise beim Aufschluß von ähnlichen Konzentraten mit Schwefelsäure in flüssiger Phase (hohe Viskosität der Aufschlußmaische und damit Notwendigkeit des Einsatzes starker Rührwerke, hohe Korrosionswirkung der Aufschlußmaische auf die Reaktionsgefäße) vermieden werden. Der Anfall des Umsetzungsproduktes von Bastnäsit-Konzentrat mit Schwefelsäure in Form trockener Granulate ermöglicht die Weiterführung des Aufschlusses durch Erhitzen in Drehtrommeln, wobei sowohl hinsichtlich der Bewegung des Reaktionsproduktes als auch hinsichtlich der Energieeingabe erhebliche Energieeinsparungen im Vergleich zum Einsatz von beheizten Rührmaschinen auftreten.

Überraschend war auch die im Vergleich zu bekannten Verfahren, bei denen mit Aufschlußtemperaturen von 350–900°C gearbeitet wird, relativ niedrige Temperatur des Aufschlusses nach dem erfindungsgemäßen Verfahren.

Da bei dem erfindungsgemäßen Verfahren relativ viel Fe^{3+} in die nach dem Auslaugen des Aufschlußproduktes anfallende Seltenerdsulfatlösung gelangt, ist die Trennung von Seltenen Erden und Fe^{3+} durch Fällung der Seltenen Erden als Natrium-Seltenerd-Doppelsulfate erforderlich.

Alternativ kann auch die Trennung durch Ausfällung der Seltenen Erden als Seltenerdoxalate erfolgen, wobei vorteilhaft ist, daß Verunreinigungen, insbesondere Ca^{2+} , besser von den Seltenen Erden abgetrennt werden können. Die Grundvariante des erfindungsgemäßen Verfahrens ist gekennzeichnet durch die vollständige Rückgewinnung von Natriumsulfat bzw. die Rückführung von Natriumsulfat-Lösung in den Aufarbeitungsprozeß. Damit wird der Anfall von wasserlöslichen Abprodukten und die Belastung der Gewässer durch Natriumsulfat vermieden.

Alternativ kann auch anstelle der Umsetzung der als Filtrate anfallenden Sulfatlösungen mit Natronlauge die Behandlung mit berechneten Mengen Calciumchlorid und Calciumhydroxid erfolgen. Damit werden die mehrwertigen Metall-Ionen als Hydroxide und SO_4^{2-} als Calciumsulfat gefällt. Die Fällungsprodukte können nach Abtrennung vom Filtrat der Feststoff-Deponie zugeführt werden. Das dann nur noch NaCl enthaltende Filtrat kann ohne Bedenken dem Abwasser zugeführt werden.

Die Erfindung wird nachfolgend anhand von Ausführungsbeispielen näher erläutert.

Beispiel 1

100 g Bastnäsit-Konzentrat mit

31,2% SE_2O_3

5,2% CaO

0,2% SrO

16,8% BaO

5,0% MnO_2

7,0% Fe_2O_3

0,5% ZnO

0,8% PbO

0,2% TiO_2

8,7% SiO_2

8,7% SO_3

6,4% F

8,1% CO_2

und Korngröße 100% < 0,5 mm wurden rasch mit 66 g 96%iger Schwefelsäure vermischt, wobei sich die Mischung unter Entwicklung von $\text{SiF}_4/\text{H}_2\text{F}_2/\text{CO}_2$ -Gasen in exothermer Reaktion auf 100°C erwärmte. Die Mischung wurde in Form eines braunen, trockenen Granulates mit Granalien von 2–5 mm Durchmesser erhalten. Die Granalien wurden in einer Schale unter gelegentlichem Umrühren 2 Stunden auf 250°C erhitzt und hatte dann eine dunkelgrüne Färbung durch entstandenes Mangan(III)-sulfat angenommen. Während des Mischens und Erhitzens wurden die freiwerdenden $\text{SiF}_4/\text{H}_2\text{F}_2$ -Gase durch einen Trichter abgesaugt und in einer Waschflasche in Wasser absorbiert. Das Reaktionsprodukt wurde abgekühlt auf 25°C und unter Rühren in 550 ml Eiswasser eingetragen. Es wurde 3 Stunden gerührt, wobei durch allmählichen Zusatz von 6 g 96%iger Schwefelsäure und 6 ml 30%igem Wasserstoffperoxid das vorhandene MnO_2 und $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ reduziert wurden. Die Temperatur bei der Behandlung wurde auf < 15°C gehalten. Der grauweiße Lösungsrückstand sedimentierte rasch; er wurde dann abfiltriert, mit 2 × 50 ml Wasser ausgewaschen und bei 300°C getrocknet. Erhalten wurden:

— 46,6 g Rückstand mit	8,6% CaO
	0,4% SrO
	35,8% BaO
	3,6% SE_2O_3
	1,5% PbO
	0,2% MnO_2
	1,2% F
	7,8% SiO_2
	34,6% SO_3

und

— 620 ml saure Sulfat-Lösung mit	29,5 g SE_2O_3
	6,7 g Fe_2O_3
	3,9 g MnO
	1,2 g CaO
	0,5 g ZnO

Aus dieser Sulfat-Lösung wurde durch Zugabe von 150 ml heißer Na_2SO_4 -Lösung mit 40 g Na_2SO_4 und Erhitzen auf 90°C die SE^{3+} praktisch vollständig als Natrium-Seltenerd-Doppelsulfate ausgefällt. Die Doppelsulfate wurden abfiltriert, mit 50 ml heißer Na_2SO_4 -Lösung (2,5 g $\text{Na}_2\text{SO}_4/50$ ml Lösung) gewaschen und bei 100°C getrocknet. Es wurden erhalten:

— 74 g Natrium-Seltenerd-Doppelsulfate mit 39,5% SE_2O_3
1,6% CaO

Durch Umsetzung der Doppelsulfate zu Seltenerdhydroxiden durch Kochen mit 240 g 10%iger Natronlauge, Abfiltrieren, Waschen und Trocknen bei 100°C wurden erhalten:

— 37,5 g Seltenerdhydroxide mit 78,2 SE_2O_3
3,1 CaO

Damit wurden 93,9% der im Ausgangsmaterial enthaltenen Seltenen Erden als Seltenerdhydroxide gewonnen. Die Filtrate von der Fällung von Natrium-Seltenerd-Doppelsulfaten und der Umkochen der Doppelsulfate zu Seltenerdhydroxiden wurden vereinigt, mit 50 g 50%iger Natronlauge auf pH 8 eingestellt und nach Zusatz von 3 g wasserfreiem Natriumcarbonat auf 85°C erhitzt. Dabei wurden die enthaltenen Anteile an Fe^{3+} als $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ausgefällt. Durch Einleiten von Luft wurde das vorhandene Mn^{2+} oxydiert und als $\text{MnO}(\text{OH})_2$ ausgefällt. Das Fällungsprodukt enthielt die in den eingesetzten vereinigten Filtraten enthaltenen Mengen an Fe^{3+} , $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{4+}$ und Zn^{2+} . Es wurde abfiltriert, mit heißem Wasser ausgewaschen und der Deponie zugeführt. Erhalten wurden als Filtrat 1000 ml klare Natriumsulfat-Lösung mit 120 g Na_2SO_4 . Aus der Lösung wurde nach bekanntem Verfahren wasserfreies Natriumsulfat gewonnen. Die dabei anfallende Mutterlauge wurde wieder zur Fällung von Natrium-Seltenerd-Doppelsulfaten eingesetzt.

Beispiel 2

Analog Beispiel 1 wurden 100 g Bastnäsit-Konzentrat mit Schwefelsäure aufgeschlossen. Das Reaktionsprodukt wurde mit Wasser ausgelaut. Aus der filtrierten Lösung wurden durch Natriumsulfat Natrium-Seltenerd-Doppelsulfate ausgefällt. Nach Abtrennung der Doppelsulfate wurde das Filtrat bei 70°C mit 80 g 20%iger CaCl_2 -Lösung und Kalkmilch entsprechend 25 g $\text{Ca}(\text{OH})_2$ versetzt und damit auf pH 8,5 eingestellt. Dabei wurden die enthaltenen Anteile an Fe^{3+} als $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ausgefällt. Durch Einleiten von Luft in die alkalische Lösung wurde Mn^{2+} oxydiert und als $\text{MnO}(\text{OH})_2$ ausgefällt. Die resultierende Suspension von $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ und $\text{MnO}(\text{OH})_2$ in NaCl -Lösung wird der Deponie zugeführt.

Beispiel 3

100 g Bastnäsit-Konzentrat der in Beispiel 1 aufgeführten Zusammensetzung und Korngröße wurden mit 10 ml Wasser angefeuchtet und rasch mit 60 g 96%iger Schwefelsäure vermischt, wobei sich die Mischung unter Entwicklung von $\text{SiF}_4/\text{H}_2\text{F}_2/\text{CO}_2$ -Gasen auf 95°C erwärmte und ein braunes, trockenes Granulat entstand. Die Granalien wurden in einer Schale 4 Stunden auf 200°C unter gelegentlichem Umrühren erhitzt. Die braun gebliebenen Granalien wurden auf 25°C abgekühlt und in 600 ml Wasser mit 8°C eingetragen. Die Aufschlammung wurde 4 Stunden gerührt, wobei die Temperatur auf $< 15^\circ\text{C}$ gehalten wurde. Der braune Lösungsrückstand sedimentierte rasch. Es wurde abfiltriert, mit 2×50 ml Wasser gewaschen und bei 300°C getrocknet. Erhalten wurden:

— 54 g Rückstand mit 7,5% CaO
0,4% SrO
30,9% BaO
6,5% SE_2O_3
1,3% PbO
8,5% MnO_2
1,2% F
6,7% SiO_2
32,6% SO_3

und

— 600 ml saure Sulfatlösung

Die Sulfatlösung mit $\text{pH} = 0,8$ wurde unter Rühren mit 40 g techn. Oxalsäure ($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) versetzt und auf 70°C erhitzt. Nach dem Abkühlen wurden die ausgefallenen Seltenerdoxalate abfiltriert, mit Wasser gewaschen und bei 105°C getrocknet. Erhalten wurden:

— 56,5 g Seltenerdoxalat mit 49,0% SE_2O_3
0,2% CaO

Damit wurden 88,8% der im Ausgangsmaterial enthaltenen Seltenen Erden als Seltenerdoxalat gewonnen.