

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

OPIS PATENTOWY 67 424

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 15.XII.1967 (P 124 093)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 28.II.1973

Kl. 12m, 17/00

MKP C01f 17/00

UKD

Współtwórcy wynalazku: Arnold Puskiewicz, Michał Pilecki, Maria Klimek, Paweł Franik, Ryszard Sohajko

Właściciel patentu: Instytut Chemii Nieorganicznej, Gliwice (Polska)

Sposób otrzymywania koncentratu wodorotlenków pierwiastków ziem rzadkich ze szlamu powstającego przy częściowym zobojętnianiu kwasu fosforowego uzyskanego przez rozkład koncentratu apatytowego kwasem siarkowym

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania koncentratu wodorotlenków ziem rzadkich, ze szlamu, powstającego przy częściowym zobojętnianiu kwasu fosforowego, uzyskanego przez rozkład koncentratu apatytowego kwasem siarkowym.

W znanych dotychczas sposobach otrzymywania pierwiastków ziem rzadkich z koncentratu apatytowego stosuje się rozkład apatytu kwasem azotowym lub solnym, przy czym cała ilość pierwiastków ziem rzadkich przechodzi do roztworu kwasu fosforowego, zawierającego nadmiar kwasu azotowego lub solnego. Przy zobojętnianiu kwasu fosforowego otrzymanego powyższymi metodami wydzielają się fosforany pierwiastków ziem rzadkich w postaci szlamu. Szlam ten stanowi koncentrat ziem rzadkich, gdyż zawiera około 30% tlenków tych pierwiastków w przeliczeniu na suchą substancję. Tak otrzymany koncentrat rozpuszcza się w kwasie mineralnym i z przesączu wytrąca się osady szczawianów lub podwójnych siarczanów pierwiastków ziem rzadkich, które poddaje się oczyszczaniu przez kilkakrotne kolejne strącanie i rozpuszczanie.

Przy rozkładzie apatytu kwasem siarkowym prze-
ważająca ilość pierwiastków ziem rzadkich pozos-
taje w osadzie fosfogipsu i może być z niego wy-
odrębniona przez konwersję amoniakiem, węglanem sodowym lub amonowym, natomiast mniej-
sza część przechodzi do roztworu kwasu fosforo-
wego i przy zobojętnianiu go podczas produkcji

2

fosforanów jedno- i dwualkalicznego przechodzi do szlamu składającego się z fosforanów różnych metali, w którym stężenie tlenków ziem rzadkich w przeliczeniu na suchą substancję wynosi zaledwie 1,5%. Z osadu tego odzyskuje się jon fosforanowy w postaci fosforanu trójsodowego przez wytrawienie szlamu roztworem ługu sodowego. Stała pozostałość po wytrawieniu stanowi odpad, którego dotychczas nie wykorzystywano, gdyż nie znano ekonomicznych metod wyodrębniania pierwiastków ziem rzadkich ze szlamów poważnie zanieczyszczonych i zawierających przy tym tylko niewielką ilość substancji praktycznie użytecznych.

Znany sposób usuwania wapnia i innych pierwiastków dwuwartościowych z koncentratów fosforanowych ziem rzadkich, polegający na przerobieniu koncentratów fosforanowych za pomocą odmywania rozcieńczonymi kwasami mineralnymi w podwyższonej temperaturze w obecności soli jednowartościowych, dotyczy przerobu koncentratów o zawartości pierwiastków ziem rzadkich rzędu kilkadziesiąt procent w przeliczeniu na Ln_2O_3 .

Celem wynalazku było opracowanie sposobu pozwalającego na wydobycie koncentratu ziem rzadkich ze szlamów odpadowych, które dotychczas nie były uzdatniane, powstających przy zobojętnianiu kwasu fosforowego węglanem sodowym podczas produkcji fosforanu sodowego.

Sposobem według wynalazku szlamy odpadowe, powstające podczas częściowej neutralizacji kwasu

fosforowego, po wytrawieniu za pomocą ługu sodowego, poddaje się najpierw konwersji rozcieńczonym 10% kwasem solnym. W warunkach tych pierwiastki ziem rzadkich występujące w odpadzie w postaci wodorotlenków przechodzą do roztworu wraz z towarzyszącymi im związkami tytanu i żelaza. Otrzymany roztwór wygrzewa się następnie w temperaturze 90—100°C w ciągu co najmniej godziny w celu zhydrolizowania chlorku tytanu, który wytrąca się. W celu uzyskania lepiej się hydrolizatu korzystne jest dodawanie opiłków żeliwnych w czasie hydrolizy. Po odsączeniu hydrolizatu przesącz zubożętnia się wodą amoniakalną do wartości $\text{pH} \sim 6$, w celu wytrącenia wodorotlenków żelaza i pierwiastków ziem rzadkich.

Ilościowo najpoważniejsze zanieczyszczenia jak związki wapnia i magnezu pozostają przy tym w roztworze. Osad wodorotlenków przerabia się dalej w znany sposób, przez rozpuszczenie go w 20% kwasie siarkowym i równoczesne zadanie siarczanem sodowym. Wytrącają się przy tym podwójne siarczany pierwiastków ziem rzadkich i sodu, już oczyszczone od związków żelaza, które dalej przerabia się na wodorotlenki.

W rezultacie opracowanej metody z odpadowego szlamu poneutralizacyjnego otrzymuje się koncentrat ziem rzadkich zawierający 70—80% Ln_2O_3 bez zawartości zanieczyszczeń utrudniających jego zastosowanie.

Przykład. 5 kg szlamów poneutralizacyjnych, wilgotnych, zawierających około 55% wody oraz około 40% P_2O_5 i około 1,5% Ln_2O_3 w suchej substancji, miesza się z 30 kg 8% roztworu NaOH, ogrzewa do temperatury blisko 100° i w tej temperaturze utrzymuje się zawiesinę przy ciągłym mieszaniu w czasie 1 godziny. Zawiesinę odsącza się; przesącz służy do otrzymania fosforanu trójsodowego, a osad w ilości około 3 kg zawierający około 75% wilgoci przemycza się wodą i rozpuszcza w 9 kg 10% roztworu kwasu solnego. Otrzymany roztwór ogrzewa się do temperatury około 95° i utrzymuje w tej temperaturze w ciągu godziny

przy ciągłym mieszaniu w celu przeprowadzenia hydrolizy chlorku tytanu. Podczas hydrolizy dodaje się 10 g opiłków żeliwnych. Następnie zawiesinę rozcieńcza się dwukrotną ilością wody i odsącza hydrolizat tytanu. Przesącz zubożętnia się 10% roztworem amoniaku do pH około 6. Wytrącony osad wodorotlenków Fe i pierwiastków ziem rzadkich po przemyciu rozpuszcza się w 4 kg 20% kwasu siarkowego i zadaje przy temperaturze 50°C stałym dziesięciowodnym siarczanem sodowym w ilości 300 g. Po 1/2 godziny mieszania w wymienionej temperaturze zawiesinę krystalizacji pozostawia się na 4 godziny do sedimentacji. Otrzymuje się 130 g osadu wilgotnych podwójnych siarczanów, zawierającego 39,6% tlenków ziem rzadkich w suchej substancji. Wilgotny osad podwójnych siarczanów poddaje się działaniu 200 g 15% roztworu NaOH w temperaturze 95—100°C, odsącza, przemycza i suszy w temperaturze 120°C. Otrzymuje się 22 g suchych wodorotlenków o zawartości 76,7% tlenków ziem rzadkich.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób otrzymywania koncentratów wodorotlenków pierwiastków ziem rzadkich ze szlamu powstającego przy częściowym zubożętnianiu kwasu fosforowego, uzyskanego przez rozkład koncentratu apatytowego kwasem siarkowym i następnie wytrawionego roztworem ługu sodowego, **znamienny tym**, że stałą pozostałość z wytrawiania ługiem sodowym rozpuszcza się 10% kwasem solnym i ogrzewa w temperaturze 90—100°C w ciągu co najmniej 1 godziny w celu zhydrolizowania chlorku tytanu i wytrącenia hydrolizatu, po czym po odsączeniu osadu przesącz zubożętnia się wodą amoniakalną do $\text{pH} \sim 6$, a wytrącone przy tym wodorotlenki pierwiastków ziem rzadkich i żelaza przerabia się dalej w znany sposób przez rozpuszczenie ich w kwasie siarkowym, wytrącenie podwójnych siarczanów pierwiastków ziem rzadkich i sodu i przeprowadzenie ich ponownie w wodorotlenki.