ZESZYTY NAUKOWE POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ 1991

Seria: HUTNICTWO z. 35 Nr kol. 997

Czesław MAZANEK,
Jerzy KOWALCZYK

Instytut Chemii Nieorganicznej
i Metalurgii Pierwiastków Rzadkich
Politechniki Wrocławskiej

ODZYSK PIERWIASTKÓW ZIEM RZADKICH Z ODPADÓW PRZY CHEMICZNEJ PRZERÓBCE APATYTÓW

Streszczenie. Przedstawiono wykorzystanie odpadów (fosfogipsu) z produkcji kwasu fosforowego. Omówiono znaczenie zawartych w odpadach metali ziem rzadkich dla gospodarki narodowej. Ustosunkowano się do stanu krajowych prac nad odzyskiem tych metali. Przedstawiono wnioski dotyczące rozwiązania problemu pełnego wykorzystania odpadów powstających przy przeróbce apatytów.

1. Wstęp

Zapotrzebowanie gospodarki narodowej na metale i związki ziem rzadkich (RE) jest miarą jego nowoczesności i w wielu dziedzinach produkcji przemysłowej bez zastosowań ziem rzadkich trudno mówić o jakości produktu, jego możliwościach aplikacyjnych i eksportowych. Szacunkowe określenie krajowego zapotrzebowania przedstawiono w tabeli 1. Przy założeniu, że tlenek ceru stanowi około 50% sumy koncentratów tlenków ziem rzadkich (RE_2O_3), zapotrzebowanie roczne wynosi w latach 1986, 1990, 1995 odpowiednio około 100, 300, 350 Mg RE_2O_3. Minerałami, z których w skali przemysłowej otrzymywane są ziemie rzadkie (lantanowce i itr), są bastnezyt $(RE)FCO_3$, ksenotym $RE(Y)PO_4$, monacyt $(RE)PO_4$. Pierwiastki ziem rzadkich występują zawsze kolektywnie, tj. nie ma minarału zawierającego tylko jeden czy kilka pierwiastków ziem rzadkich. Często ziemiom rzadkim towarzyszy tor, a także uran. Aktualnie kraj nie dysponuje żadnym surowcem nadającym się do produkcji ziem rzadkich w skali przemysłowej.

Ziemie rzadkie są również izomorficzną domieszką minerałów fosforonośnych (apatyty, fosforyty) i podczas ich przeróbki przechodzą do produktów (nawozy fosforowe) lub odpadów (fosfogips).

W tabeli 2 podano zawartości niektórych pierwiastków rzadkich w fosforytach (apatycie) oraz produktach ich przeróbki. O ile technologia odzysku uranu jest opanowana i stosowana [1], to odzysk ziem rzadkich z fosfogipsu ma sens tylko w przypadku fosfogipsu apatytowego [4,5], w którym zawarte jest około 0,6% RE_2O_3.

Tabela 1

Krajowe zapotrzebowanie na metale i tlenki ziem rzadkich (w kg)

Związek	Rok		
	1986	1990	1995
Tlenek itru	4742	20652	21466
Tlenek europu	248	911	891
Tlenek neodymu	5500	9500	10000
Tlenek ceru	25000	25000	25000
Tlenek gadolinu	100	100	100
Tlenek lantanu	5000	10000	10000
Tlenek prazeodymu	1000	2000	2000
Samar (metal)	20	20	50
Miszmetal	40000	150000	200000
Razem (około)	100000	300000	350000

Tabela 2

Zawartość pierwiastków rzadkich w surowcach fosforonośnych [1], g/Mg

Surowiec (% P_2O_5)	U	Y_2O_3	RE_2O_3
Maroko (33%)	116	400	600
Floryda (31%)	129	240	500
Kola (38%)	6	400	10000 (1%)
z tego % w H_3PO_4	93	25 - 50	~25

W Polsce apatyt przerabiany jest w ZCh Police i w ZCh Wizów, gdzie rocznie powstaje około 300 tysięcy Mg odpadu fosfogipsowego zawierającego około 1800 Mg tlenków ziem rzadkich. Ze względów technologicznych fosfogips z ZCh Wizów jest potencjalnym surowcem do odzysku ziem rzadkich.

Problem wykorzystania fosfogipsu apatytowego był niejednokrotnie badany i znane są krajowe patenty [2,3] podające sposób odzysku ziem rzadkich, gdzie oszacowano wydajność odzysku ziem rzadkich na 50%, czyli z rocznej produkcji ZCh Wizów (około 140 tys. Mg fosfogipsu) można otrzymać około 400 Mg RE_2O_3. Pokrywa to aktualne i przyszłe zapotrzebowanie kraju na te pierwiastki.

Na ekonomiczną ocenę procesu odzysku ziem rzadkich z fosfogipsu największy wpływ mają jakość i zagospodarowanie współproduktu, tj. oczyszczonego od domieszek uwodnionego gipsu, który po wyprażeniu (odwodnieniu) może być wykorzystany jako materiał wiążący (gips budowlany) [6]. Celem niniejszej pracy było sprawdzenie możliwości odzysku ziem rzadkich i utylizacji gipsu z fosfogipsu z ZCh Wizów (w skali laboratoryjnej i powiększonej).

2. Metody analityczne

Skład chemiczny fosfogipsu oraz produktów jego przeróbki oznaczono wg Normy Branżowej BN-75/6014-05 (składniki główne). Oznaczenie składu koncentratu ziem rzadkich wykonano metodę absorpcji atomowej [7].

W celu określenia zawartości ziem rzadkich (w fosfogipsie, roztworach ługujących, gipsie) opracowano metodę kolorymetryczną (z Arsenazo III).

2.1. Metoda oznaczania ziem rzadkich w fosfogipsach i produktach ich przeróbki

Nadwyżkę fosfogipsu (gipsu) 0.1-0.5g rozpuszczamy w minimalnej ilości rozcieńczonego kwasu azotowego (1 cz. + 2 cz. wody) na gorąco z dodatkiem około 1 g kwasu bornego. Do rozcienczonego do 100 ml roztworu dodajemy porcjami około 10 g stałego NaOH (oraz kilka kropli 30% H_2O_2) i ogrzewamy do wrzenia przez około 5 minut. Odstawiamy na 10 minut, po czym odsączamy osad przemywając go gorącą wodą z kilkoma kroplami wody amoniakalnej. Osad na sączku rozpuszczamy w minimalnej ilości 1 M HCl oraz przemywamy wodą. Przesącz zbieramy do 100 ml kolby miarowej, przed uzupełnieniem wodę do pełnej objętości dodajemy kilka kryształków kwasu askorbinowego oraz 0.1 g kwasu bornego.

Krzywą kalibracyjną przygotowujemy następująco: do kolby miarowej 50ml wprowadzamy:

a) 10 ml buforu pH = 1.8 (HCl:KCl),
b) 30 ml 0.01 M HCl,
c) 2 ml 0.2% roztworu Arsenazo III (w 0.01 M HCl),
d) chlorkowy roztwór ziem rzadkich (względnie chlorek lantanu) w ilości: 0, 20, 50, 80, 120 μg RE_2O_3 (w przeliczeniu na tlenki ziem rzadkich),
e) uzupełniamy wodą do kreski,
f) mierzymy absorbancję względem roztworu zerowego, λ = 665 nm, kuweta 10 mm.

Analizę roztworów o nieznanej zawartości ziem rzadkich wykonujemy jak wyżej wprowadzając w punkcie d) taką objętość analizowanego roztworu, aby zmierzona absorbancja leżała w liniowym zakresie krzywej kalibracyjnej (10-120 μg RE_2O_3 w objętości 50 ml).

3. Część doświadczalna

3.1. Badania laboratoryjne

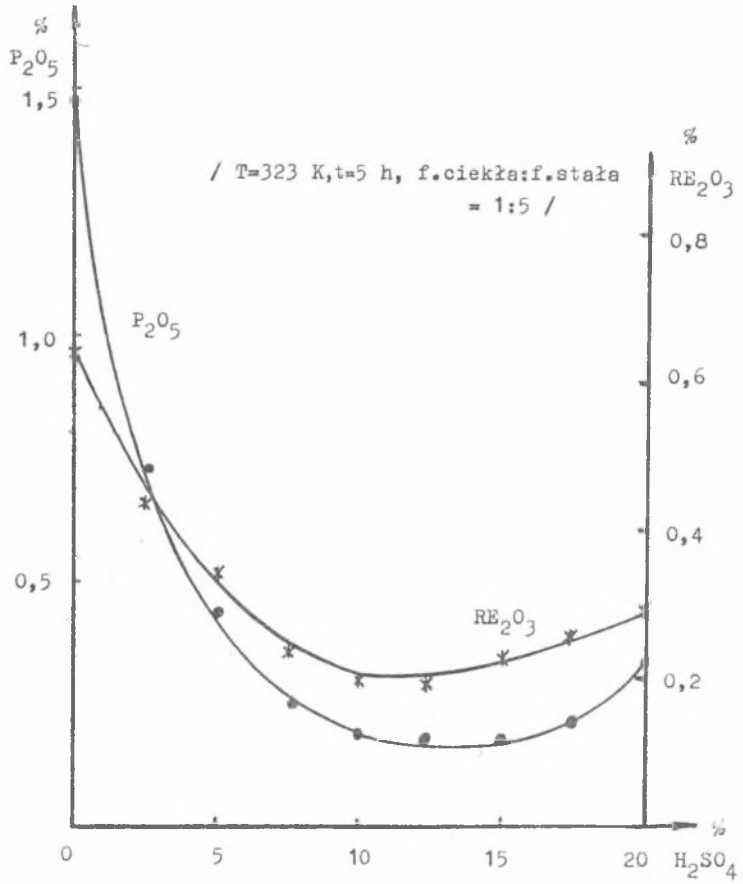
Dla próbek świeżego fosfogipsu (półwodzianowego) pobrano w ZCh Wizów wykonano analizę składników głównych oraz ziem rzadkich. W tabeli 3 podano zestawienie wyników analizy fosfogispu (gipsu) ługowanego kwasem siarkowym oraz przykładowy skład czystego gipsu.

Tabela 3

Skład (%) fosfogipsu, otrzymanego przy przeróbce apatytów w ZCh Wizów oraz po oddzieleniu ziem rzadkich

Materiał	CaO	SO_3	P_2O_5	Fe_2O_3	RE_2O_3	F	H_2O
Fosfogips "surowy"	29.6	42.3	2.1	0.20	0.65	0.60	24
Fosfogips "czysty"	27.3	39.1	0.3	0.05	0.31	0.2	35
Gips	32.56	46.51	-	-	-	-	20.93

Sprawdzono ługowanie ziem rzadkich zawartych w fosfogipsie przy użyciu roztworów kwasu dla różnych parametrów procesu (temperatura, stosunek faz, długotrwałość ługowania). Wydajność wyługowania jest wyraźną funkcją: stężenia kwasu, stosunku faz, czasu ługowania i nieznaczną funkcją temperatury. Niektóre zależności przedstawiono na rys. 1. Potwierdziły się dane literaturowe [3,8], że optymalnymi parametrami są: stężenie kwasu siarkowego 10 ÷ 15%, temperatura 313 ÷ 330 K, wzrastający stosunek faz (f.ciekła:f.stała) oraz długotrwałość procesu. Ze względu na istotność łatwego rozdziału faz (dla technologii) celowe jest stosowanie krótkich czasów ługowania (2 ÷ 4 godzin) i możliwie niskiego nadmiaru fazy ciekłej (2 ÷ 3). W tych warunkach do roztworu ługującego przechodzi 50 ÷ 60% ziem rzadkich; 80 - 90% P_2O_5; 60 ÷ 70% F i inne rozpuszczalne związki.



Rys. 1. Zależność zawartości RE_2O_3 i P_2O_5 w fosfogipsie od stężenia kwasu ługującego

Fig. 1. The dependence of RE_2O_3 and P_2O_5 contents in phosphogypsum on the concentration of leaching acid

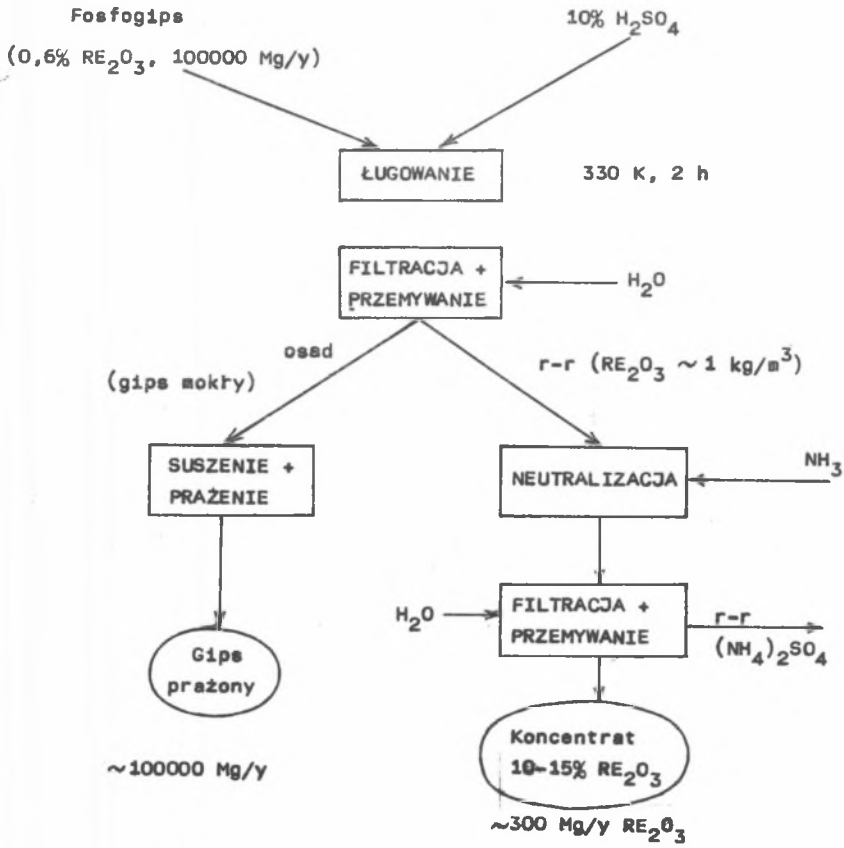
3.2. Badania w skali powiększonej

W celu sprawdzenia laboratoryjnych wyników badań w skali powiększonej oraz wyprodukowania istotnych ilości koncentratu lantanowców i oczyszczonego fosfogipsu wykonano w ZD Hydromech (Kowary) szereg prób technologicznych. Typowe parametry: 500 - 600 kg fosfogipsu, 2 do 2.5 m^3 10% H_2SO_4, temperatura 323 ÷ 333 K, długotrwałość ługowania 3 ÷ 4 godzin, rozdział faz na nuczach filtracyjnych. Osad wyługowanego fosfogipsu odmywany był gorącą wodą, którą następnie używano do procesu ługowania po dodaniu odpowiedniej ilości kwasu siarkowego. Osad mokrego oczyszczonego fosfogipsu (gipsu uwodnionego) poddano operacji suszenia i prażenia w piecu obrotowym (ZCh Wizów) o wydajności około 10 Mg/h (temperatura suszenia 413 ÷ 443K).

Tabela 4

Skład (%) koncentratu tlenków ziem rzadkich otrzymanego z apatytu i fosfogipsu

Materiał	La_2O_3	CeO_2	Pr_6O_{11}	Nd_2O_3	Sm_2O_3	Eu_2O_3	Gd_2O_3	Tb_4O_7	...	Y_2O_3
Apatyt (Kola)[9]	24	47	6.2	18	1.7	0.13	1	0.05	...	1.3
Fosfogips (Kola)	26	37	5.5	14.6	3.4	0.31	3.2	0.8	...	4.8



Rys. 2. Schemat procesu wykorzystania fosfogipsu do produkcji gipsu i koncentratu ziem rzadkich

Fig. 2. The digram of phosphogypsum utilization process for gypsum and rare earth concentrate production

Wyprodukowano około 11 Mg prażonego gipsu. Roztwór ługujący (zawierający około 1.0 ÷ 1.5 kg RE_2O_3/m^3) zobojętniono wodą amoniakalną do pH ≈ 8.5, osad odfiltrowano uzyskując wstępny koncentrat ziem rzadkich, zawierający 10÷15% RE_2O_3 i przeznaczony do odzysku koncentratu tlenkowego (RE_2O_3). Schemat procesu przeróbki fosfogipsu na koncentrat ziem rzadkich i gips budowlany podano na rys. 2. Przerobiono kilka kg tego wstępnego koncentratu uzyskując kilkaset gramów koncentratu tlenkowego. Skład koncentratu tlenkowego podano w tabeli 4, gdzie podano skład ziem rzadkich występujących w surowcu fosforonośnym (apatyt Kola).

Koncentrat tlenków ziem rzadkich otrzymany z fosfogipsu wg przedstawionej na rys. 2 metody jest wzbogacony w tzw. ciężkie lantanowce i itr względem pierwotnego składu ziem rzadkich w apatycie Kola. Podnosi to dodatkowo wartość użytkową takiego koncentratu tlenkowego ze względu na zwiększony udział ilościowy szczególnie cennych pierwiastków ziem rzadkich, takich jak: itr, europ, terb. Prażony oczyszczony gips (z fosfogipsu) poddano analizie chemicznej (tabela 3) oraz badaniom wytrzymałościowym. Wstępne techniczne badania potwierdziły dobrą jakość wytworzonego gipsu określając go jako gips klasowy III.

4. Wnioski

Wykonane badania potwierdziły możliwość pełnej utylizacji odpadowego fosfogipsu apatytowego jako surowca do:

1) odzysku ziem rzadkich,
2) produkcji gipsu budowlanego.

Przeróbka pełnej rocznej ilości fosfogipsu z ZCh Wizów pozwoli na wytworzenie koncentratu ziem rzadkich w ilościach w pełni pokrywających aktualne i przyszłe krajowe zapotrzebowanie na pierwiastki. Otrzymywany oczyszczony gips będzie jednocześnie wykorzystany jako wartościowy materiał wiążący.

LITERATURA

[1] Weterings K., Janssen J., Hydrometallurgy, 15(2), 173-190 (1985).
[2] Kwieciński J. i in., Patent PRL 54179 (1967).
[3] Kijkowska R. i in., Patent PRL 129444 (1983).
[4] Adrianow AM i in., Żurn.Prikł.Chim., XLIX(3), 636-638 (1976).
[5] Borkowski B., Bańczykówna K., Przem.Chem., 38, 554-7 (1959).
[6] Osiecka E., Fosfogips. Spoiwa i elementy budowlane, Arkady, Warszawa 1980.
[7] Sicińska P., Michalewska M., Fres.Z.Anal.Chem., 312 (6), 530-532 (1982).

[8] Kijkowska R., Pawłowska-Kozicka D., Prace Naukowe Inst. Techn. Nieorg. i Naw. Min. Politechniki Wrocławskiej, nr 30 (k 15), 17-25 (1986).

[9] Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry, Y,La and The Lanthanoids, Syst. No 39, Part 8, New York 1984.

Recenzent: Doc. dr inż. Jerzy Szymański

Wpłynęło do Redakcji 16.03.1988 r.

ИЗВЛЕЧЕНИЕ ЭЛЕМЕНТОВ РЕДКИХ ЗЕМЕЛЬ ИЗ ОТБРОСОВ ПРИ ХИМИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКЕ АПАТИТОВ

Р е з ю м е

Представлено использование отбросов (фосфогипса) в производстве фосфорной кислоты. Рассмотрено значение для народного хозяйства элементов редких земель, содержащихся в этих отбросах. Дана характеристика отечественных исследований по извлечению этих элементов. Представлена концепция полного использования отбросов, возникающих при производстве фосфорной кислоты из апатитов.

RARE-EARTH ELEMENT RECOVERY FROM WASTES OF APATITE CHEMICAL TREATMENT

S u m m a r y

The utilization of wastes (phosphogypsum) from phosphoric acid production has been presented in the paper. The importance of the rare-earth element included in the wastes has been discussed. The attitude towards domestic work on the recovery of these metals has been assumed. Some conclusions concerning the solution of the problem of full recovery of the wastes created when processing apatites have been presented.