

Jerzy KOWALCZYK*
Czesław MAZANEK*

WPLYW STARZENIA FOSFOGIPSU NA PROCES ŁUGOWANIA ZIEM RZADKICH

Przedstawiono wyniki badań nad wpływem starzenia technicznego fosfogipsu poapatytowego na proces ługowania ziem rzadkich. Efektywność ługowania ziem rzadkich roztworem kwasu siarkowego jest uzależniona od ilości gipsu w ługowanym materiale. Proces przemiany półwodzianu - głównego składnika świeżego fosfogipsu - w dwuwodzian powinien być odpowiednio sterowany i kontrolowany. Starzenie świeżego fosfogipsu apatytowego jest niezbędne dla uzyskania wysokiego stopnia wylugowania ziem rzadkich.

1. Wprowadzenie

Opracowana w Polsce bezodpadowa technologia przeróbki fosfogipsu poapatytowego pozwala na odzysk około 60% ziem rzadkich zawartych w tym odpadzie (Kijkowska 1988, 1989). Nie jest to wydajność, która powinna zadowolić technologów, mimo ekonomicznej opłacalności procesu jako całości. Oznacza to, że około 40% pierwotnej ilości ziem rzadkich jest traconych bezpowrotnie z wytwarzanym w tym procesie materiałem budowlanym.

Dlatego - mimo posiadania dopracowanej technologii bezodpadowej utylizacji hałdy fosfogipsu w Wilzowie, prowadzone są dalsze badania zmierzające do podwyższenia efektywności procesu ługowania fosfogipsu kwasem siarkowym, który to proces decyduje o całkowitej wydajności procesu odzysku ziem rzadkich (Kijkowska 1988). Niezależnie prowadzone są również badania nad realizacją idei wydzielania ziem rzadkich w trakcie rekrystalizacji półwodzianu siarczanu wapnia do dwuwodzianu siarczanu wapnia. Przy odpowiednio dobranych warunkach ekstrakcji można odzyskać ponad 90% ziem rzadkich zawartych w fosfogipsie poapatytowym (Zieliński 1988).

* Instytut Chemii Nieorganicznej i Metalurgii Pierwiastków Rzadkich, Politechnika Wrocławska, 50-370 Wrocław, Wybrzeże Wyspiańskiego 27

Właściwa realizacja procesu, oprócz przestrzegania dotrzymywania optymalnych parametrów procesu, wymaga takiego materiału do ługowania, który zapewniłby maksymalnie korzystny stosunek form fosfogipsu w której ziemi rzadkie występują w osadzie obok siarczanów wapnia do formy izomorficznie wbudowanej w sieć krystaliczną. Analizując aktualne wyniki innych badań (Berdonosova 1989), autorzy stawiają hipotezę, iż idealnym surowcem do realizacji aktualnej technologii bezodpadowego przetwarzania fosfogipsu poapatytowego jest materiał, który zawiera 100% półwodzianu, zatem formy która ma zdolność wbudowywania izomorficznego lantanowców podczas krystalizacji z roztworów kwasu fosforowego, w wyniku czego praktycznie około 100% ziem rzadkich zostaje wykrystalizowane z roztworu.

W następnym etapie materiał winien być tak przekrystalizowany by jak największa część lantanowców znalazła się w formie niezwiązanej z siarczanem wapnia. Innymi słowy, warunkiem maksymalnego odzysku ziem rzadkich wprowadzonych z apatytem do produkcji ekstrakcyjnego kwasu fosforowego, jest po pierwsze krystalizacja fosfogipsu w pełni w formie półwodzianu w procesie rozkładu apatyty, a następnie pełna rekrytalizacja w dwuwodzien przed procesem ługowania lub w czasie procesu ługowania ziem rzadkich.

Tymczasem realny proces produkcyjny ekstrakcyjnego kwasu fosforowego z apatyty metodą półwodzianową (Zieliński 1987) wykazuje dużą niestabilność parametrów procesu. Warunki pracy instalacji charakteryzują się znacznymi odchyleniami od wartości średniej, co znajduje swoje odbicie w składzie kwasu fosforowego i fosfogipsu.

W pracy określającej stan zasobów gipsu i ziem rzadkich w haldzie Z.Ch. "Wizów" (Augustyn 1987) stwierdzono rozkład zawartości tlenków ziem rzadkich w granicach 0,02-1,42% Ln_2O_3 przy średniej 0,62%, przy czym stwierdzono nawet w stosunkowo świeżym zwale różne poziomy koncentracji, autorzy przypisali ten fakt trwającemu procesowi ługowania ziem rzadkich w haldzie. Nie negując istnienia tego procesu co potwierdzone jest między innymi obecnością ziem rzadkich w glebie i innych utworach haldy, uważamy, że na zwałowisku zachodzi powolny proces rekrytalizacji, w czasie którego pierwiastki izomorficzne związane z kryształem półwodzianu uwalniają się w samodzielne związki.

Szybkość procesu rekrytalizacji półwodzianu siarczanu wapnia do dwuwodzianu zależy bardzo wyraźnie od obecności innych składników towarzyszących tej fazie (Szczepanik 1984, Zieliński 1988). Celem pracy jest wyjaśnienie zależności pomiędzy czasem i sposobem składowania (starzenia) świeżego fosfogipsu poapatytowego, a wydajnością wylugowania z niego ziem rzadkich, przy ługowaniu fosfogipsu roztworem 10% kwasu siarkowego.

2. Część eksperymentalna

Fosfogips poapatytowy pobierano z końcowego odcinka taśmociągu odprowadzającego fosfogips z instalacji kwasu fosforowego w Z.Ch. "Wizów". Pobraną dużą (około 2,5 kg) próbkę świeżego fosfogipsu rozłożono na tacy porcelanowej warstwą o grubości około 5 cm i do badań pobierano odpowiednie ilości materiału. Próbkę świeżego i starzonego fosfogipsu, przed i po ługowaniu kwasem siarkowym, poddawano analizie chemicznej oraz termogravimetrycznej (Derywatograf: Paulik, Paulik, Erdey) po wysuszeniu próbki w 315 K, po uprzednim jej przemyciu alkoholem propylowym i acetonem.

Tabela 1

Zawartość procentowa ważniejszych składników fosfogipsu

Fosfogips	H ₂ O	CaO	SO ₃	Ln ₂ O ₃	P ₂ O ₅
surowy	19,4	29,7	43,4	0,55	1,90
suchy	7,1	37,6	54,3	0,62	1,50

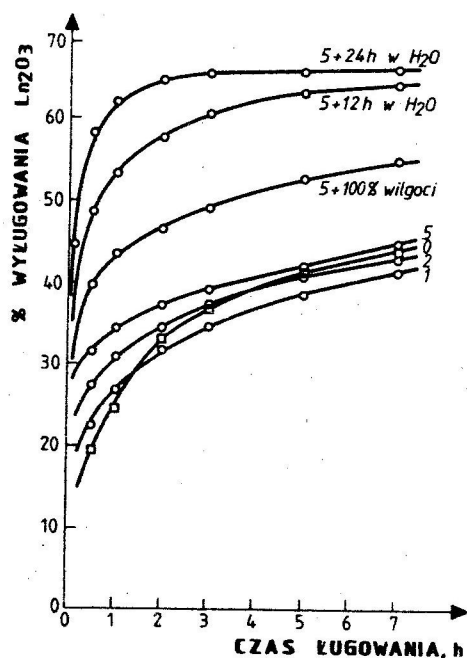
W tabeli 1 podano skład chemiczny próbki świeżego fosfogipsu poapatytowego, surowego oraz wysuszonego zgodnie z podaną procedurą.

Próbki fosfogipsu (około 100 g) pobierane były sukcesywnie do procesu ługowania 10% roztworem kwasu siarkowego. Stosowano stosunek faz, faza ciekła : faza stała = 3 : 1, temperatura 315 K, mieszanie mechaniczne. Czas ługowania od 0 do 6 godzin. Co określony okres czasu pobierano z mieszaniny około 5 cm³ pulpy, z której po 10 minutach, mikropipetą odciągano 100 µl roztworu do pomiaru zawartości ziem rzadkich (Kowalczyk 1988), a pulpę wprowadzano z powrotem do reaktora, a osad poddawano analizie chemicznej i termogravimetrycznej. Wyniki przedstawiono na rys. 1 i 2. Dla zbadania wpływu wody i wilgoci atmosferycznej, próbki przechowywano w atmosferze powietrza o 100% wilgotności lub mieszano z wodą, do której dodawano następnie ługujący kwas siarkowy.

3. Wyniki badań

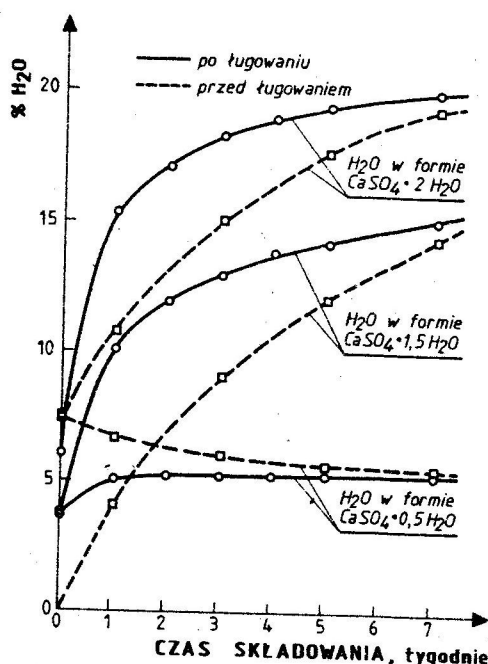
Na rys. 1 przedstawiono zależność pomiędzy długotrwałością ługowania a stężeniem ziem rzadkich w roztworze ługującym. W miarę postępu czasu, starzenie fosfogipsu wzrasta wyraźnie wyługowalność ziem rzadkich, szczególnie dla krótkich czasów trawienia, dla okresu około 1 godziny ługowania. Przy dłuższych czasach ługowania, różnice nie są tak wyraźne. Ogólnie jednak efektywność wyługowania ziem rzadkich jest niewielka i nie przekracza 40% ich pierwotnej zawartości w fosfogipsie.

W trakcie składowania (starzenia) fosfogipsu, zachodzą dwa, najbar-



Rys. 1. Wyługowanie ziem rzadkich z fosfogipsu 10% H_2SO_4 , faza ciepla/faza stała = 3:1, temp. 315 K, cyfry podają czas starzenia fosfogipsu w tygodniach

Fig. 1. Rare earths leaching efficiency by 10% H_2SO_4 , liq.:sol. = 3:1, temp. 315 K, numbers - phosphogypsum aging time in weeks



Rys. 2. Zawartość wody w fosfogipsie, przed i po ługowaniu 10% H_2SO_4

Fig. 2. Water content in phosphogypsum, before and after leaching by 10% H_2SO_4

dziej znaczące dla efektywności ługowania ziem rzadkich procesy: uwadniania półwodzianu do dwuwodzianu - rekryształizacja, oraz utrata wilgoci z wilgotnego pierwotnie (świeżego) fosfogipsu. Do pełnej przemiany półwodzianu w dwuwodzian potrzeba około 15% wody oraz jej pewien nadmiar związany z obecnością niewielkich ilości wolnego kwasu siarkowego i fosforowego oraz rozpuszczalnych siarczanów. Nadmiar wody warunkuje pełną rekryształizację i powstanie dobrze wykształconych kryształów gipsu.

Dla określenia wpływu wilgotności powietrza na starzenie fosfogipsu część starzonego materiału przechowywano w 100% wilgotności względnej. Z rys. 1 wynika, że efektywność wyługowania ziem rzadkich jest wtedy znacznie wyższa i osiąga około 55%.

Jeszcze lepszą wydajność ługowania ziem rzadkich osiągnięto mieszając starzony na powietrzu fosfogips z wodą i utrzymując go w niej przez kilkadziesiąt godzin. Osiąga się wówczas wyługowanie ziem rzadkich nieco

powyżej 60%, a co najistotniejsze, wylugowanie zachodzi w pełni w ciągu około 2 godzin.

Na rys. 2. przedstawiono zależność pomiędzy zawartością wody krystalicznej w fosfogipsie przed i po ługowaniu ziem rzadkich 10% kwasem siarkowym, a czasem jego starzenia na powietrzu. W miarę postępu procesu uwodniania półwodzianu do dwuwodzianu zmniejsza się różnica między ilościami wody krystalicznej przed i po procesie ługowania roztworem kwasu siarkowego. Jednak w fosfogipsie przechowywanym na powietrzu nie osiąga się pełnej przemiany półwodzianu w dwuwodzian, związane jest to między innymi z deficytem wody niezbędnej dla pełnej rekrytalizacji. W trakcie ługowania fosfogipsu rozcieńczonym kwasem siarkowym zachodzi proces uwodniania półwodzianu, lecz wymaga to długich czasów kontaktu faz. Prawie pełne uwodnienie fosfogipsu do dwuwodzianu uzyskuje się w próbkach, które po odpowiednio długim czasie starzenia poddawane były kontaktowi z wodą. Proces starzenia (rekrytalizacji) fosfogipsu poapatytowego jest stosunkowo powolny i w temperaturze pokojowej wynosi ponad 6 tygodni i jest silnie uzależniony od temperatury i wilgotności powietrza.

W trakcie starzenia fosfogipsu ulega on również częściowemu skamienieniu i przed operacją ługowania wymaga rozkruszenia i rozmielenia.

4. Dyskusja wyników i wnioski

Badania ukierunkowane na uzyskanie danych do projektowania, wykazały, iż ukierunkowanie technologii utylizacji fosfogipsu na odzysk lantanowców, musi uwzględniać charakter przerabianego odpadu. Zdaniem autorów, odzysk wyższy od 60% można osiągnąć tylko używając do przerobu fosfogipsu składowany na hałdzie, co oznacza, iż w instalacji pilotowej należy przewidzieć stosowne urządzenia związane ze stanem fizycznym materiału składowanego. Nie uzyskano wyników pozwalających na przyjęcie ekonomicznie uzasadnionego założenia o możliwości odzysku 60% ziem rzadkich z fosfogipsu odbieranego bezpośrednio z instalacji kwasu fosforowego. Próby zmian w operacji ługowania świeżego fosfogipsu poprzez mielenie wykazały niewielki dodatni wpływ tej operacji na stopień wylugowania.

Przedstawione wyniki badań wskazują na realne możliwości uzyskiwania odzysku powyżej 60% początkowej zawartości ziem rzadkich z fosfogipsu w procesie bezodpadowego przetwarzania fosfogipsu poapatytowego.

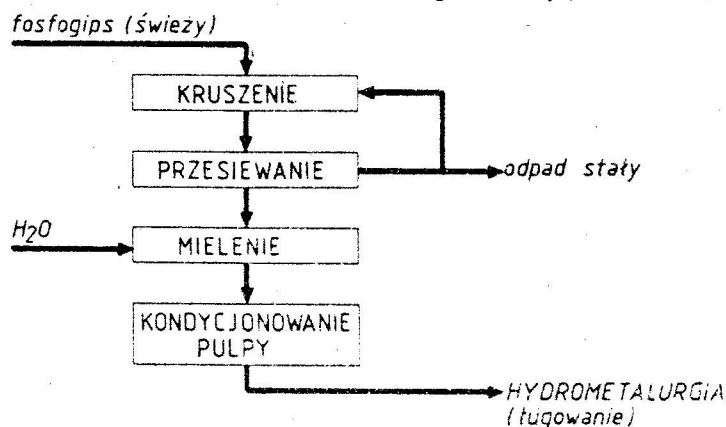
Mimo, że w czasie ługowania następuje również proces uwodniania, wyniki naszych badań wskazują, że pełne uwodnienie (czyli pełną rekrytalizację do dwuwodzianu) uzyskuje się tylko w przypadku próbek, które po długim okresie "starzenia" poddane zostały nawodnianiu. Potwierdzono zatem w pełni dane wskazujące (Walczak 1988), iż samorzutne przekrytalizowanie się półwodnego siarczanu wapnia zachodzi niezwykle wolno.

Niezwykle ważnym elementem rozpatrywanej technologii jest problem filtracji oraz przemywania osadu po ługowaniu lantanowców i związków fosforu. Stwierdzono, że jedynie materiał przekrystalizowany w całości w dwuwodzian, daje dobrze wykształcone kryształy o dobrej filtrowalności, łatwo odmywalny od kwasu ługującego, co zapewnia pełne zamknięcie obiegów wodnych bezodpadowej technologii przetwarzania fosfogipsu poapatytowego.

W stosunku do dopracowanej technologii bezodpadowego przetwarzania fosfogipsu poapatytowego na koncentrat ziem rzadkich, kwas fosforowy i anhydrytowy materiał wiążący dla osiągnięcia odzysku lantanowców w granicach 65% należy:

1. Prowadzić tak proces rozkładu apatyty kwasem siarkowym, by krystalizujący siarczan wapnia był w 100% półwodzianem, co zapewnia maksymalne przejście lantanowców do fosfogipsu.
2. Jako surowca do ługowania, należy stosować fosfogips w którym do końca została przeprowadzona rekrytalizacja półwodzianu siarczanu wapnia w dwuwodzian.
3. Ponieważ, nawet kilkuletnie składowanie na hałdzie nie zapewnia zakończenia procesu rekrytalizacji, należy w ramach technologii ługowania przeprowadzić wstępną obróbkę fosfogipsu zgodnie ze schematem przedstawionym na rysunku 3. Obróbka ta jest niezbędna także z uwagi na występujący podczas rekrytalizacji na hałdzie proces zbrylenia.

Autorzy są przekonani, iż efektywność wylugowania ziem rzadkich roztworami kwasu siarkowego jest proporcjonalna do ilości dwuwodzianu siarczanu wapnia w fosfogipsie. Wynika stąd jasno, iż niemożliwym jest stosowanie do zaprojektowanego procesu utylizacji fosfogipsu branego bezpośrednio z produkcji kwasu fosforowego metodą półwodzianową. Jedno-



Rys. 3. Schemat wstępnej obróbki fosfogipsu

Fig. 3. Diagram of phosphogypsum treatment

zwykle uważają, że ta część ziem rzadkich, która związana została w wyniku rekryształizacji w dwuwodzianie izomorficznie jest niemożliwa do odzyskania przyjętymi metodami i dalszy postęp technologii uzależniony będzie od możliwości ich wydzielenia w czasie przebiegu procesu rekryształizacji półwodzianu.

5. Literatura

- Kijkowska R., Kowalczyk J., Mazanek Cz., Pawłowska-Kozińska D., Fosfogips apatytowy - surowiec do otrzymywania ziem rzadkich i gipsu, Wydawnictwa Geologiczne, Warszawa 1988.
- Kijkowska R., Kowalczyk J., Mazanek Cz., Mikołajczyk T., Prace naukowe nr 60 Instytutu Chemii Nieorganicznej i Metalurgii Pierwiastków Rzadkich Politechniki Wrocławskiej, ser. Monografie 29, Wrocław 1989.
- Kowalczyk J., Mazanek Cz., Fizykochemiczne Probl. Miner., z. 20, s. 229-238, 1988.
- Zieliński S., Szczepanik A., Politechnika Krakowska, Monografia nr 74, s. 65-80, 1988.
- Zieliński S., Zmyślony R., Szczepanik A., Raport Instytutu Technologii Nieorganicznej i Nawozów Mineralnych Politechniki Wrocławskiej, nr 44/87 dla CPBP 03.08, 1987.
- Augustyn Z., Bałchanowski S., Zasoby ziem rzadkich w hałdach Z.Ch. "Wizów", Przedsiębiorstwo Geologiczne we Wrocławiu, 1987.
- Szczepanik A., Zieliński S., Przemysł Chemiczny, nr 63, s. 97-99, 1984.
- Walczak J., Raport Instytutu Chemii Podstawowej Politechniki Szczecińskiej, Nr IV.2.3a dla CPBP 03.08, 1988.
- Kowalczyk J., Politechnika Krakowska, Monografia nr 74, s. 135-143, 1988.
- Berdonosova D.G., Burlakova E.W., Yassenkova M.A., Ivanov L.N., Melichov I.W., Zh. Prikl. Chim., v. 62(2), 245-250, 1989.
- Berdonosova D.G., Burlakova E.W., Ivanov L.N., Lazoriak B.I., Melichov I.W., Zh. Prikl. Chim., v. 62(2), 251-254, 1989.

ABSTRACT

Kowalczyk J., Mazanek Cz., 1989. Effect of aging of phosphogypsum on leaching of rare earths.. Physicochemical Problems of Mineral Processing., 21; 65-72 (polish text)

Experiments on the leaching of rare earths from aged phosphogypsum with aqueous sulphuric acid were performed. The efficiency of rare earths leaching was effected by concentration of dihydrate in leached

phosphogypsum. Therefore, the transformation of semihydrate into dihydrate must be controlled. Aging of the feed phosphogypsum leads to increase in the efficiency of recovering of rare earths.

СОДЕРЖАНИЕ

Е.Ковальчик, Ч.Мазанек, 1989. Влияние старения фосфогипса на процесс выщелачивания редких земель. Физикохимические вопросы обогащения, 21; 65-72.

Представлены результаты исследований влияния старения фосфогипса на процесс выщелачивания редких земель. Содержание гипса в фосфогипсе влияет на выход процесса выщелачивания. Процесс перехода полугидрата в гидрат должен быть контролирован. Старение фосфогипса необходимо для получения высокого выхода процесса выщелачивания редких земель.