

Jerzy KOWALCZYK *

Czesław MAZANEK *

SORPCJA I WYMIANA JONOWA W MINERALURGII PIERWIASTKÓW RZADKICH

Przedstawiono procesy sorpcji i wymiany jonowej stosowane w mineralurgii niektórych pierwiastków rzadkich. Omówiono najnowsze techniczne rozwiązania stosowane przy sorpcji z pulp /CIP - węgiel aktywny w pulpie, RIP - polimer jonowymienny w pulpie/. Zaproponowano proces RIP dla odzysku ziem rzadkich w procesie utylizacji fosfogipsu apatytowego.

1. Wstęp

Procesy sorpcji na węglu aktywnym oraz wymiany jonowej na polimerach jonowymiennych mają przemysłowe znaczenie w mineralurgii takich pierwiastków rzadkich jak: uran, złoto, ren, german, ziemie rzadkie [1 + 4]. Podstawowymi cechami, które odróżniają stosowanie stałych sorbentów od innych metod wydzielania metali z roztworów, są:

- (a) możliwości wydzielania metali z nieklarownych roztworów lub pulp
- (b) wysoki stopień odzysku metali z rozcieńczonych roztworów
- (c) nierozpuszczalność sorbentów w przerabianych roztworach

Coraz większe rozpowszechnienie znajduje sorpcja z pulp potrawiennych co w znacznym stopniu poprawia ekonomikę odzysku pierwiastków rzadkich z ubogich rud lub odpadów. Znaczny udział ma tu opracowanie wysokowydajnych układów aparaturowych do ciągłego procesu sorpcji z pulp o wysokiej zawartości fazy stałej [1,2].

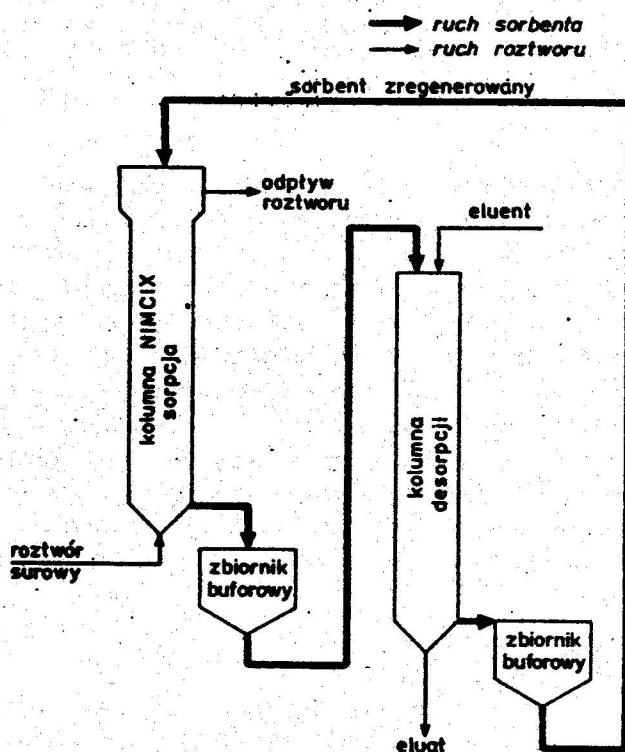
2. Sorpcja z nieklarownych roztworów i pulp

Proces klarowania ługów potrawiennych jest jednym z najtrudniejszych i najkosztowniejszych procesów jednostkowych, szczególnie w

Instytut Chemii Nieorganicznej i Metalurgii Pierwiastków Rzadkich
Politechniki Wrocławskiej, 50-370 Wrocław

przypadku przeróbki znacznych objętości roztworów. Dla obniżenia kosztów produkcji uranu od dawna poszukiwano sposobów uproszczenia procesu technologicznego [1 + 3]. Najbardziej przyczyniło się do tego opracowanie technologii procesów sorpcji z roztworów nieklarownych zawierających 1 + 2 kg fazy stałej /zawiesiny/ w m^3 roztworu. Stało się to możliwe zwłaszcza po opracowaniu techniki przeciwprądowej ciągłej sorpcji w układzie fluidyzacyjnym w układzie kolumn wielopółkowych /NIMCIX [9] lub Himsley [5]/ bądź zbiornikowym /Porter [8]/.

Schematy takich rozwiązań podano na Rys. 1, a niektóre parametry pracy instalacji w Tabeli 1. Na Rys. 2 podano schematy technologiczne metod otrzymywania uranu z roztworów klarownych, nieklarownych oraz pulp. W Tabeli 2 podano zestawienie względnych kosztów instalacji dla typowych metod odzysku uranu z ekstrakcyjnego kwasu fosforowego. Zastosowanie technologii sorpcji z roztworów nieklarownych obniża wartość kosztów o ponad 40 % od kosztów typowej technologii stosującej metody



Rys. 1. Schemat procesu ciągłej przeciwprądowej sorpcji i elucji
(a) system NIMCIX, (b) system Porter CIX
Fig. 1. Diagram of countercurrent fluid bed sorption and elution
process (a) NIMCIX system, (b) Porter CIX system

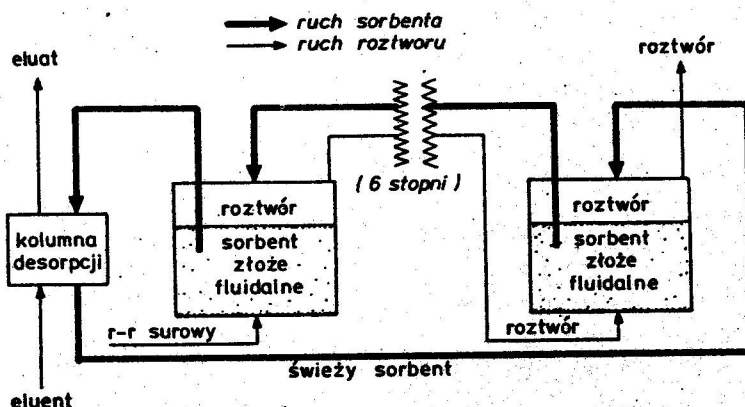
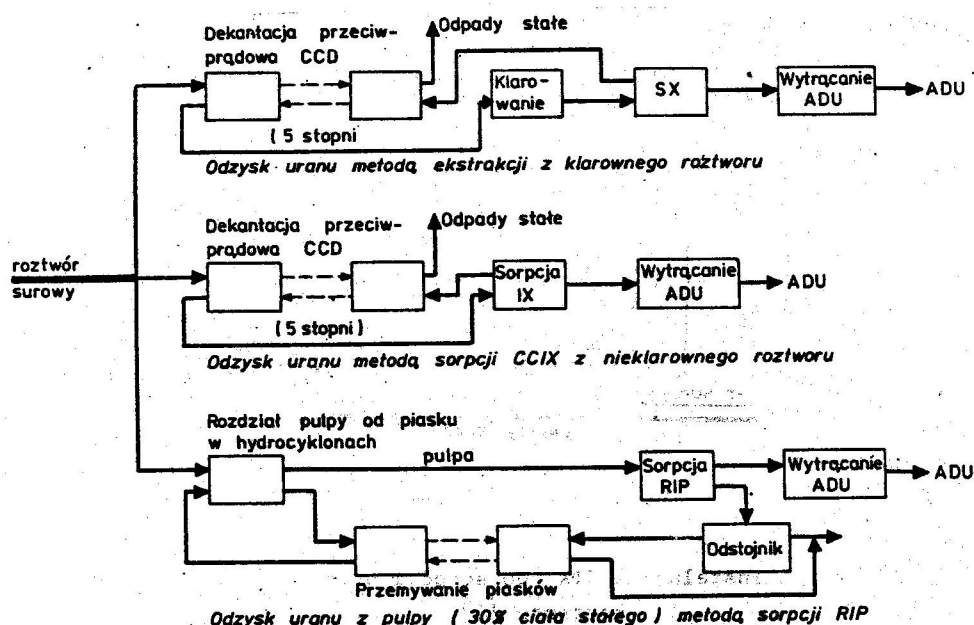


Tabela nr 1

Parametry pracy instalacji CIX do sorpcji uranu z nieklarownego roztworu [1]

Typ procesu	Porter CIX	NIMCIX
Przepływ roztworu (m^3/h)	800	320
Ilość sorbenta (m^3)	130	110
Rodzaj sorbenta	XFS 43116	A 101 DM
Straty sorbenta (%) na miesiąc	1	0,5
Obciążenie przepływu (m^3/h) na (m^3) sorbenta	4,6	2,2
Średnica kolumny (m)	6,2 x 6,2	4,85
Średnica górnej części (m)	.	6,86
Wysokość 1 stopnia sorpcji (m)	3,83	1
Ilość stopni	5	12
Ilość kołpaczków	-	575
Liniowa prędkość przepływu roztworu (m/h)	23	17 + 22



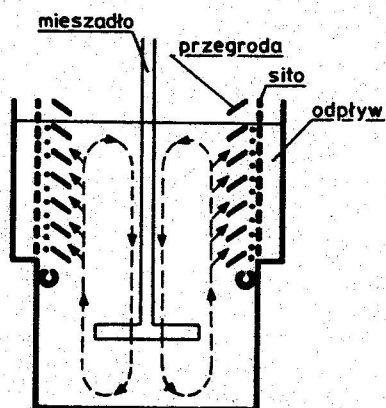
Rys. 2. Diagramy przepływów przy odzysku uranu metodami ekstrakcji cieczowej (SX) i wymiany jonowej (IX)
 Fig. 2. Diagrams of flowsheets for uranium recovery by solvent extraction (SX) and ion exchange (IX) methods

ekstrakcyjne w układzie ciecz - ciecz. Zastosowania sorpcji z nieklarownych roztworów (zawiesin) w technologii hydrometalurgii złota poszło jeszcze dalej, aż do sorpcji z pulp o znacznej zawartości fazy stałej. Pozwoliło na to opracowanie techniki sorpcji z pulp w reaktorach typu Davy Mc Kee [10] stosujących horyzontalne ustawienie kaskady reaktorów. Na Rys. 3 podano schemat jednostkowego reaktora typu Davy Mc Kee, ze ściankami sitowymi oczyszczanymi sprężonym powietrzem. W takich reaktorach możliwa jest ciągła sorpcja złota na węglu aktywnym z pulp zawierających do 50 % fazy stałej. Kaskada takich reaktorów zmniejsza o 80 % objętość aparatury, a jej koszty o około 45 % względem klasycznego zakładu stosującego sorpcję z roztworów klarownych. Po wstępny przefiltrowaniu pulpy przez sita 0,6 mm. możliwym jest uzyskanie przepływów pulpy w zakresie obciążeń ścianek sitowych $30 - 50 \text{ m}^3/\text{h} \cdot \text{m}^2$. Schemat wielostopniowego reaktora typu Davy Mc Kee przedstawiono na Rys. 4, a niektóre dane procesu sorpcji w Tabeli 3. Istotnym parametrem dla kosztów procesu są straty sorbenta węgla aktywnego przy sorpcji z pulp, są one zbliżone do strat przy sorpcji z roztworów nieklarownych w układzie fluidyzacyjnym i wynoszą

Tabela nr 2

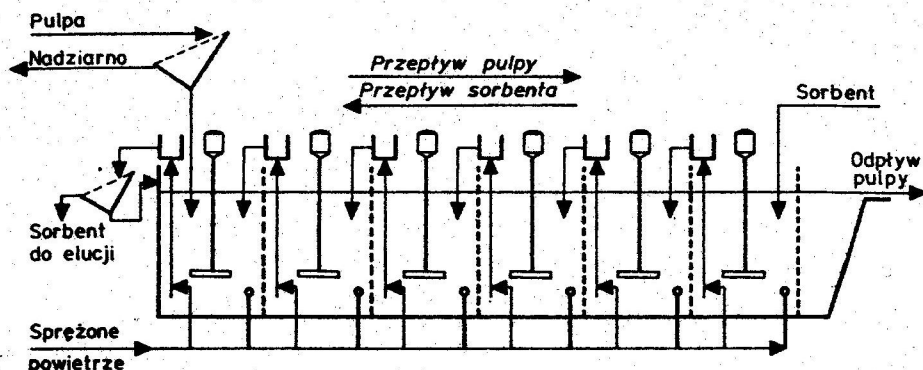
Względne koszty produkcyjne dla instalacji odzysku uranu z kwasu fosforowego ($0,15 \text{ g/dm}^3 \text{ U}_3\text{O}_8$) metodami ekstrakcji cieczowej (SX) i sorpcji (IX) [2]

	Metoda ekstrakcyjna D2EHPA/TOPO %	Metoda sorpcyjna Duolite ES 467 %
Przygotowanie roztworu H_3PO_4	27,6	14,2
Regulacja pH, utlenianie, redukcja	1,6	2,8
Ekstrakcja, sorpcja	30,8	19,9
Oczyszczanie roztworu H_3PO_4 po ekstrakcji	21,1	-
Wydzielenie koncentratu U_3O_8	18,9	18,9
R a z e m	100,0	55,8



Rys. 3. Schemat pojedynczego reaktora typu Davy Mc Kee
Fig. 3. Diagram of Davy Mc Kee contactor unit

1 + 1,5 % ilości sorbenta miesięcznie. Wielkość instalacji jest praktycznie dowolna, a typową nitką produkcyjną jest instalacja o przerobie 50000 Mg surowca na miesiąc.



Rys. 4. Schemat zespołu reaktorów typu Davy Mc Kee do ciągłej przeciwnieprądowej sorpcji z pulpy RIP

Fig. 4. Diagram of continuous countercurrent contactor Davy Mc Kee type for resin in pulp sorption RIP

Tabela nr 3

Parametry pracy instalacji do sorpcji złota z pulpy CIP, zespół reaktorów typu Davy Mc Kee [2]

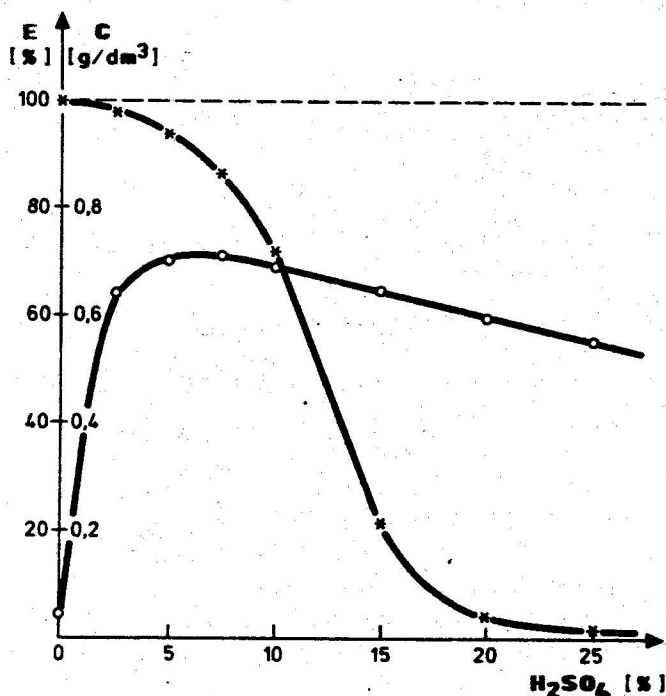
Czas pobytu pulpy w 1-ym stopniu	10 minut				
Zawartość węgla aktywnego	20 % objętościowych				
Przepływ węgla przez 1 stopień	25 % ilości co 12 h				
Zawartość złota w pulpie	2 ppm (0,002 g/dm ³)				
Stopnie	1	2	3	4	5
Zawartość złota w pulpie (ppm)	0,83	0,20	0,04	0,01	0,004
Zawartość złota w węglu (ppm)	5150	2200	590	194	120
Efektywność sorpcji (%)	58	76	80	75	60

Gęstość pulpy 30 %

Straty sorbenta: 10 - 15 g/Mg przerobionej pulpy

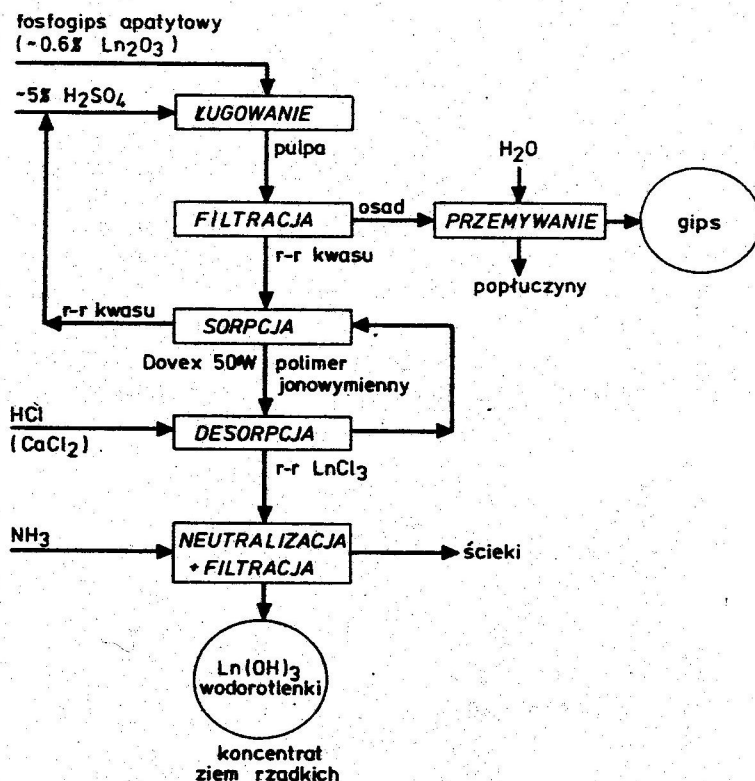
3. Odzysk ziem rzadkich z fosfogipsu

Utylizacja fosfogipsu apatytowego zawierającego około 0,6 % tlenków ziem rzadkich to docelowy przerób około 100000 Mg surowca rocznie. W proponowanej technologii [6] najważniejszym problemem jest zmniejszenie do minimum zużycia czynnika trawiącego (roztwór 10 + 15 % H_2SO_4) oraz wydzielenie z niego ziem rzadkich, w procesie odzyskuje się około 55 % ziem rzadkich zawartych w fosfogipsie. Na Rys. 5 autorzy przedstawiają wyniki zależności pomiędzy stężeniem ziem rzadkich w kwasie ługującym od jego stężenia oraz efektywność sorpcji ziem rzadkich na polimerze jonowymiennym Dowex 50WXB. Dla stężeń poniżej 6 % H_2SO_4 stopień wydzielenia ziem rzadkich wynosi ponad 90 % od ich stężenia początkowego w roztworze. W przypadku zastosowania stałych wymieniaczy jonowych do prowadzenia sorpcji ziem rzadkich z pulpy fosfogipsu w środowisku około 5 % H_2SO_4 uzyskuje się ponad 80 % odzysk ziem rzadkich z fosfogipsu. Na Rys. 6 przedstawiono schemat procesu utylizacji fosfogipsu apatytowego przy ługowaniu go 5 % roztworem kwasu siarkowego



Rys. 5. Zależność wyługowania ziem rzadkich z fosfogipsu oraz ich sorpcję na wymienniczu jonowym od stężenia kwasu
 Fig. 5. Dependency of rare earth leaching efficiency and sorption by ion exchanger on acid concentration

oraz sorpcji jonów ziem rzadkich na stałym polimerze jonowymiennym. Z podobnych badań nad zastosowaniem procesu równoczesnego żugowania fosfogipsu i ekstrakcji cieczowej [7] roztworami Rokanolu P10 w nafcie wynika, że wydajność wydzielania ziem rzadkich wynosi około 90 %.



Rys. 6. Schemat procesu odzysku ziem rzadkich z fosfogipsu metodą wymiany jonowej
Fig. 6. Diagram of rare earths recovery from phosphogypsum by ion exchange method

Potwierdzenie wyników badań laboratoryjnych w skali powiększonej nie będzie sprawą łatwą, gdyż w kraju nie ma instalacji jonowymiennych pracujących w układzie ciągłej sorpcji. Rozwój technik sorpcji wymiany jonowej z roztworów nieklarownych czy też pulp jest konieczny jeżeli krajowa mineralurgia rud i odpadów zawierających pierwiastki rzadkie ma uczynić dalszy postęp.

4. Wnioski

Przedstawiono metody sorpcji z roztworów nieklarownych oraz pulp stosowane przy odzysku uranu i złota z ubogich roztworów. Podano zarys technologii odzysku ziem rzadkich z fosfogipsu apatytowego oparty na ich sorpcji na stałym wymienniaczu jonowym bezpośrednio z kwasu ługującego co umożliwia jego ponowne wielokrotne użycie. Warunkiem powodzenia tej technologii jest opanowanie w kraju techniki sorpcji z pulp lub roztworów nieklarownych.

Literatura

1. Ed., Naden D., Streat M., "Ion Technology", Ellis Horwood Ltd., Chichester, 1984
2. Ed., Davies G.A., "Separation Processes in Hydrometallurgy", Ellis Horwood Ltd., Chichester, 1987
3. Ed., Skorovarov D.I., "Gidrometallurgičeskaja pererabotka uranorudnoy syrya", Atomizdat, Moskva, 1979
4. Campbell M.C., Ritcey G.M., Gow W.A., Canada's uranium industry - the next decade, CIM Bull., 1985, v.78/875/, p. 139-144
5. Himsley A., Uranium extraction from turbid liquids by continuous ion exchange process, CIM Bull., 1977, v.70/785/, p. 148-154
6. Mazanek Cz., Kowalczyk J., Odzysk ziem rzadkich z odpadów przy chemicznej przeróbce apatytów. Zeszyty Naukowe Politechniki Śląskiej w druku
7. Zieliński S., Szczepanik A., Możliwości odzysku lantanowców przy produkcji ekstrakcyjnego kwasu fosforowego metodą półwodzianowo-dwuwodzianową, Prace Nauk. Inst. Techn. Nieorg. i Naw. Min. Politechniki Wrocławskiej, Nr 30(K 15), 1986, p.105-110
8. Patent US 3879287
9. Patent Brit.1070251
10. Patent Brit.2106806

ABSTRACT

Kowalczyk J., Mazanek Cz., 1988. Sorption and ion exchange in rare elements mineralurgy. Physicochem. Probl. Miner. Process., 20; 229-238 (polish text).

Sorption and ion exchange methods used in mineralurgy of some rare elements were presented. New methods (CIP or RIP) of sorption from

pulps or turbid liquids were discussed. The process of rare earth recovery from apatite phosphogypsum by acid leach and ion exchange was shown.

СОДЕРЖАНИЕ

В.Ковальчик, Ч.Мазанек, 1988. Сорбция и ионный обмен в металлургии редких элементов. Физикохимические вопросы обогащения, 20; 229-238.

Дан обзор современных методов сорбции и ионного обмена, применяемых в извлечении некоторых редких элементов из неосветленных растворов или пульп. Представлена концепция получения редких земель из апатитового фосфогипса методом кислотного выщелачивания и ионного обмена.