

Jerzy KOWALCZYK *,
Czesław MAZANEK *

ZIEMIE RZADKIE — PROBLEM ZASPOKOJENIA POTRZEB GOSPODARKI NARODOWEJ

Przedstawiono zapotrzebowanie krajowego przemysłu na metale i związki ziem rzadkich oraz możliwości ich krajowej produkcji z niektórych importowanych rud lub fosfogipsu. Dobre rezultaty osiągnięto przy przeróbce rud ziem rzadkich z rejonu Nam-Nam-Xe. Aktualnie prowadzone są prace nad przeróbką rud z rejonu Ługin Goł. Przedyskutowano koncepcję odzysku ziem rzadkich z fosfogipsu metodą nowymiennej ekstrakcji Rokanolem PIO w trakcie przemiany półhydrat-hydrat.

Minerałami z których w skali przemysłowej otrzymywane są ziemie rzadkie (lantanowce i itr) są bastnezyt $(RE)FCO_3$, monacyt $(RE)PO_4$, ksenotym $RE(Y)PO_4$, paryzyt $(Ca,RE)FCO_3$. Pierwiastki ziem rzadkich (RE) występują zawsze kolektywnie, tj. nie ma minerału zawierającego tylko jeden czy kilka pierwiastków ziem rzadkich. W większości przypadków w minerałach i rudach zawierających ziemie rzadkie występuje też a także w niewielkich ilościach uran. W tabelach 1 i 2 [1] podano skład niektórych handlowych koncentratów rudnych oraz zawartość poszczególnych ziem rzadkich w tlenkach RE_2O_3 otrzymanych z technologicznie najważniejszych minerałów. Pierwiastki ziem rzadkich są również izomorficzną domieszką w minerałach fosforonośnych (apatyty, fosforyty). Zapotrzebowanie przemysłu na metale ziem rzadkich oraz ich związki jest miarą nowoczesności i w wielu dziedzinach bez ziem rzadkich trudno mówić o jakości produktu i jego możliwościach aplikacyjnych i eksportowych.

* Politechnika Wrocławska, 50-370 Wrocław

Tabela 3

Szacunkowe krajowe zapotrzebowanie (w kg) na metale i tlenki ziem rzadkich

Substancja	Rok		
	1986	1990	1995
Tlenek itru	4 742	20 652	21 466
Tlenek europu	248	911	891
Tlenek neodymu	5 500	9 500	10 000
Tlenek ceru	25 000	25 000	25 000
Tlenek gadolinu	100	100	100
Tlenek lantanu	5 000	10 000	10 000
Tlenek prazeodymu	1 000	2 000	2 000
Samar (metal)	20	20	20
Miszmetal	40 000	150 000	200 000

Określenie krajowego zapotrzebowania na pierwiastki i związki ziem rzadkich jest trudne ze względu na specyfikę użytkowników, np. producentów stali specjalnych oraz żeliw sferoidalnych (przemysł obronny). Łatwiej jest oszacować zapotrzebowanie na związki (głównie tlenki) ziem rzadkich (przemysł szklarski, elektroniczny). W tabeli 3 przedstawiono zestawienie zapotrzebowania na metale i związki ziem rzadkich w latach 1986-1995.

Przy założeniu, że tlenek ceru stanowi około 50% w sumie tlenków ziem rzadkich zapotrzebowanie roczne wynosi w latach 1986, 1990, 1995 odpowiednio 100, 300, 350 ton (Mg) tlenków ziem rzadkich. Koniecznym będzie ponadto dodatkowy import koncentratu itru oraz europu (lub czystych ich związków).

Dla docelowego uzyskania 350 ton tlenków ziem rzadkich niezbędny jest import i przeróbka odpowiedniej ilości koncentratów rudnych, np. 600 ton koncentratu bastnezytowego, względnie 1200 ton koncentratu parazytowego lub przerób około 100 tysięcy ton fosfogipsu (z apatytów Kola). Realnie rzecz biorąc tylko import koncentratów rudnych lub rud wysokoprocentowych zapewnić może pokrycie potrzeb kraju na metale i związki ziem rzadkich.

Surowce ziem rzadkich

Od wielu lat prowadzone są prace poszukiwawcze mające na celu zainicjowanie krajowych surowców zawierających ziemie rzadkie. Znane

są rozsypowe złoża piasków monacytowych (Dolny Śląsk) lecz są one b. ubogie ($0.3 - 0.5\% \text{RE}_2\text{O}_3$) i zawierają nieznaczne zasoby ziem rzadkich 300-500 ton RE_2O_3 . W odwiertach rozpoznawczych z okolic Białegostoku (tzw. intruzja Tajno) stwierdzono dość znaczne koncentracje ziem rzadkich ($1 - 7\% \text{RE}_2\text{O}_3$) ale zalegające na dość znacznej głębokości 900 - 1100 m. Do końca 1988 przewiduje się zakończenie wstępnego rozpoznania geologicznego i w przypadku uzyskania pozytywnych wyników określenie przemysłowej wartości złoża może nastąpić około 1995 r. Innym i potencjalnym surowcem dla odzysku ziem rzadkich są fosfogipsy apatytowe. Koncentrat apatytowy (import z ZSRR) zawiera około 1% ziem rzadkich i po przerobieniu na kwas fosforowy pozostaje bezwartościowy odpad tzw. fosfogips zawierający około 0.6% ziem rzadkich. W oparciu o wyniki dotychczasowych prac (skala laboratoryjna) badawczych ocenia się, że można odzyskać około 3g tlenków ziem rzadkich z kilograma fosfogipsu [2]. Dla wyprodukowania 350 ton tlenków ziem rzadkich niezbędne jest przerobienie około 100000 ton fosfogipsu, czyli praktycznie cały odpad z Z.Ch. "Wizów" byłby wykorzystany.

Aktualna produkcja fosfogipsu oraz nagromadzone od lat hałdy są aktualnie jedynym krajowym surowcem do produkcji ziem rzadkich. Problem importu koncentratów lub rud ziem rzadkich jest jedyną alternatywą i od kilkunastu lat prowadzone były określone działania. Import koncentratów rudnych z II strefy płatniczej jest niemożliwy bądź to ze względu na embargo lub zmonopolizowanie ich przeróbki przez kilka firm, które sprzedają tylko produkty finalne. Import z I strefy płatniczej jest sprawą otwartą zarówno jeśli chodzi o kontynuowanie przerobu rudy wietnamskiej z rejonu Nam-Nam-Xe (ruda paryzytowa - b. duże i rozpoznane zasoby) czy rudy mongolskie z rejonu Ługin-Goł (ruda ankerytowo-synchizytowa - niezbyt bogate i nierozpoznane zasoby).

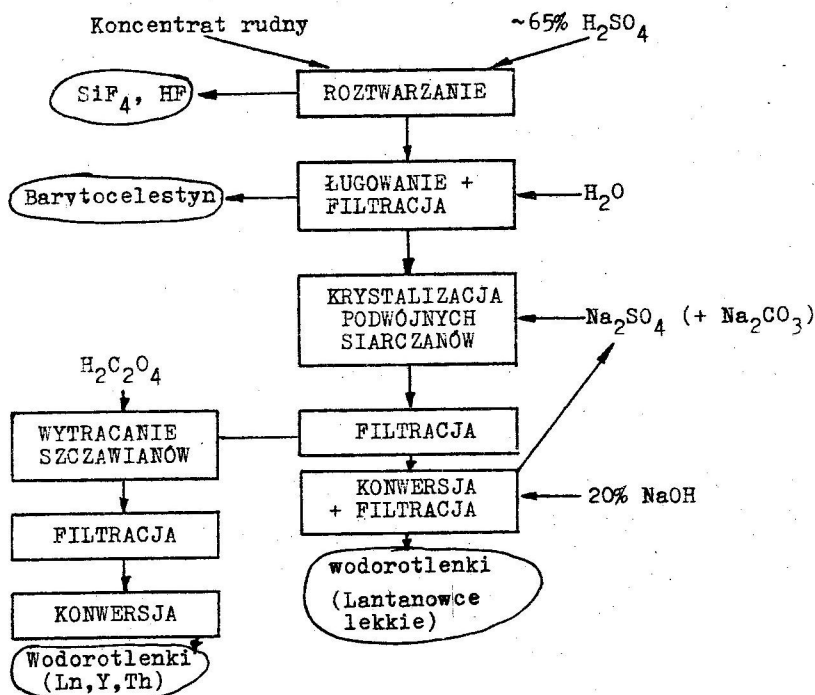
Z przedstawionych powyżej przyczyn na Politechnice Wrocławskiej, a w szczególności w Instytucie Chemii Nieorganicznej i Metalurgii Pierwiastków Rzadkich oraz Z.D. "Hydro-Mech" Kowary prowadzone są od wielu lat prace nad opracowaniem technologii otrzymywania ziem rzadkich z surowców krajowych lub importowanych.

Ruda ziem rzadkich ze złoża Nam-Nam-Xe (Wietnam)

Złoże karbonatytowe, ziem rzadkich z rejonu Nam-Nam-Xe to mieszanina bastnezytu, paryzytu w towarzyszących minerałach (takich jak baryt, celestyn, kalcyt i krzemiany) jest bardzo zasobne i w niektórych partiach złoża koncentracja ziem rzadkich dochodzi do $15\% \text{RE}_2\text{O}_3$. Koncentraty rudne (o zawartościach od 20 do $42\% \text{RE}_2\text{O}_3$) otrzymane są z rud na

drodze wzbogacania optycznego, separacji magnetycznej, flotacji lub kombinacji tych metod. Niezależnie od stopnia wzbogacania rud, koncentrat rudny był przerabiany na drodze hydrometalurgicznej przy użyciu technologii kwaśnej. Koncentrat rudny o składzie %: $\text{RE}_2\text{O}_3 = 22,8$, $\text{ThO}_2 = 0,1$, $\text{Ca} = 4,9$, $\text{Sr} = 12,2$, $\text{Ba} = 15,5$, $\text{Fe} = 0,48$, $\text{F} = 1,8$, $\text{SO}_4^{2-} = 25,4$, $\text{CO}_3^{2-} = 13,5$, $\text{SiO}_2 = 3,8$ trawiono kwasem siarkowym (o stężeniu około 65%) po czym wydzielono czyste tlenki ziem rzadkich na drodze wytrącania i konwersji podwójnych siarczanów lantanowcowo-sodowych oraz szczawianów.

Na Rys. 1 przedstawiono schemat technologiczny przeróbki koncentratu parazytowo-bastnezytowego [3].



Rys. 1. Schemat procesu otrzymywania lekkich i ciężkich ziem rzadkich z koncentratu rudnego Nam-Nam-Xe

Fig. 1. Diagram showing process of light and heavy rare earths recovery from Nam-Nam-Xe ore concentrates

Przeprowadzono badania (w pełnej skali rozwojowej od laboratoryjnych do półtechnicznych) pozwoliły na opracowanie Założeń Techniczno-Ekonomicznych zakładu produkcyjnego pełnej przeróbki koncentratów rudnych jak i utylizacji cennego odpadu takiego jak baryto-celestyn [4].

Otrzymane koncentraty tlenków ziem rzadkich poddawane są operacjom

mającym na celu wytworzenie czystych tlenków względnie metali poszczególnych ziem rzadkich. Niestety ze względu na sytuację geopolityczną oraz usytuowanie złoża wietnamskiego prace nie są kontynuowane.

Ruda ziem rzadkich ze złoża Ługin-Goł (Mongolia)

Złoże karbonatytowe z rejonu Ługin-Goł to mieszanina synchizytu, ankerytu, kalcytu oraz krzemianów jest jednym ze złóż ziem rzadkich rozpoznawanych obecnie w Mongolii. Zawartość ziem rzadkich waha się od 1 do 12%, przy średniej zawartości około 4%, zasoby nie:był wielkie ale rokujące kilkuletnią ich eksploatację w skali przemysłowej. Ze względu na charakter mineralizacji oraz nieznaczne zaawansowanie prac badawczych (skala laboratoryjna) aktualnie nie można przedstawić schematów proponowanych technologii przeróbki mechanicznej czy hydrometalurgicznej.

Wydaje się iż problem uzyskania koncentratów rudnych o znacznym stopniu wzbogacenia nie będzie sprawą łatwą. Jedną z możliwości jest wstępne wyprażenie węglanów tak aby rozłożyć stosunkowo niskotrwale ankeryt do tlenków żelaza co może umożliwić następnie elektromagnetyczną separację rudy ziem rzadkich od składników towarzyszących.

Apatyty i fosfogipsy

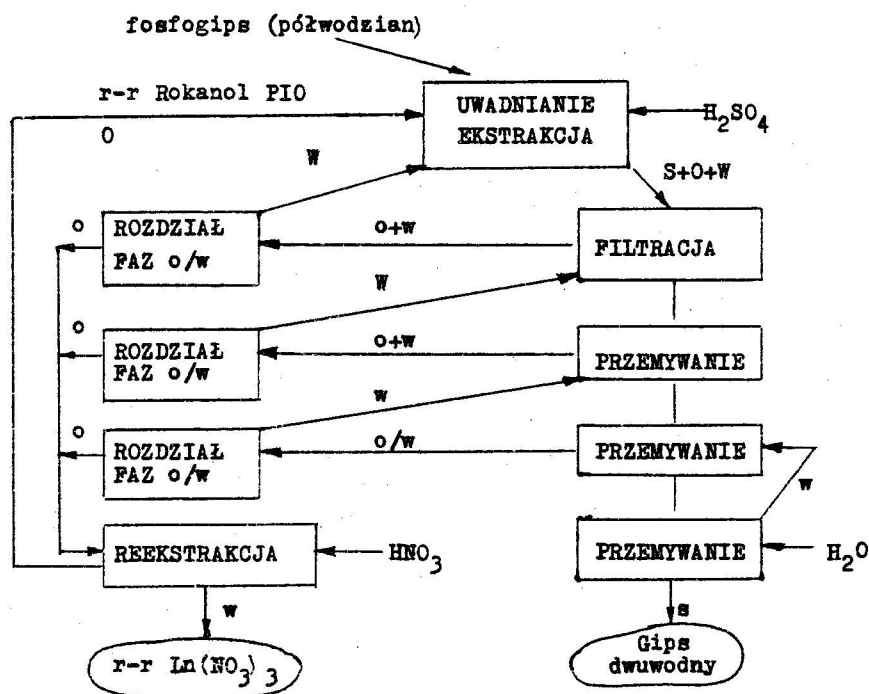
Koncentraty apatytowe są potencjalnie jednym z najbardziej znaczących surowców do odzysku ziem rzadkich. W koncentracie apatytowym (z półwyspu Kola - ZSRR) znajduje się około 1% RE_2O_3 . Podczas procesu przeróbki apatytu na nawozy mineralne (w szczególności ekstrakcyjny kwas fosforowy) część ziem rzadkich przechodzi do roztworu a pozostała część (około 80%) pozostaje w odpadzie - tzw. fosfogipsie. Przy rocznym przerobieniu około 200 tys. ton apatytów, na hałdy odprowadzane jest około 1500 ton tlenków ziem rzadkich. Ze względu na pewne różnice w technologii przeróbki apatytów szczególnie istotny jest odzysk ziem rzadkich z fosfogipsów Z.Ch. Wirców, tzw. fosfogipsów półwodzianowych gdyż ten odpad -surowiec warunkuje łatwiejszy i pełniejszy odzysk ziem rzadkich.

Proces wydzielenia ziem rzadkich z fosfogipsu oparty jest na ich wylugowaniu kwasami mineralnymi oraz wydzieleniu z roztworu. Z przebadanych (w skali laboratoryjnej) metod najbardziej perspektywiczną jest metoda opracowana przez Instytut Chemii i Technologii Nieorganicznej i Nawozów Mineralnych Politechniki Wrocławskiej [5]. Fosfogips (w formie półwodzianowej) w trakcie uwadniania do dwuwodzianu (gipsu) zmienia strukturę krystaliczną, czemu towarzyszy przejście ziem rzadkich do

kwaśnego roztworu uwadniającego.

W trakcie takiego procesu można oddzielić ziemie rzadkie - najlepiej bezpośrednio poprzez wydzielenie poprzez ekstrakcję do fazy organicznej. W silnie kwaśnym ($\sim 10\% \text{H}_2\text{SO}_4$) środowisku najlepszymi ekstrahentami są organiczne pochodne kwasu fosforowego (typu D2EHPA). Schemat technologii opartej na ekstrakcji przy użyciu ciekłego wymiennika jonowego (Rokanol PIO - produkcji NZPO Rokita) przedstawiono na rys. 2. Wyniki badań w skali laboratoryjnej sprawdzane są aktualnie w skali powiększonej. Dla pełnego powodzenia procesu odzysku ziem rzadkich z fosfogipsu należy zapewnić utylizację oczyszczonego gipsu [6]. Bez utylizacji gipsu (po przetworzeniu w gips prażony lub kredę nawozową) odzysk ziem rzadkich z fosfogipsu jest operacją wysoce nieekonomiczną.

Przeróbka około 100 tys. ton fosfogipsu apatytowego zapewni otrzymanie około 350 ton tlenków ziem rzadkich (czyli pokrycie krajowego zapotrzebowania).



s - faza stała, o - faza organiczna, w - faza wodna

Rys. 2. Schemat procesu wydzielenia ziem rzadkich z fosfogipsu (półwodzianu) metodą uwadniania-ekstrakcji

Fig. 2. Diagram of rare earths recovery process from phosphogypsum (hemihydrate) by hydratation-extraction method

Wnioski

Pokrycie aktualnego i przyszłego krajowego zapotrzebowania na metale i związki ziem rzadkich może być rozwiązane na dwu drogach;

- a) importu rud lub koncentratów rudnych z krajów socjalistycznych (Mongolia, Wietnam),
- b) odzysku ziem rzadkich z fosfogipsów apatytowych

Technologia przerobu ziem rzadkich z rejonu Nam-Nam-Xe (Wietnam) jest opanowana w skali półtechnicznej i warunkiem jej stosowania jest wznowienie eksploatacji złoża. Złoże ziem rzadkich z rejonu Ługin-Goł (Mongolia) wymaga pełnego rozpoznania zasobów oraz sprawdzenia technologii przerobu rud i koncentratów rudnych w skali powiększonej. Alternatywnie rozpatrywane fosfogipsy będą surowcem dla produkcji ziem rzadkich w przypadku równoczesnej utylizacji gipsu.

Literatura

1. Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry, "Y,La and the Lanthanoids" Syst. Nr 39, Part 8, New York 1984.
2. Patent PRL 129444 (1983), Politechnika Krakowska.
3. Cz. Mazanek, M. Kuban, J. Kowalczyk, "Założenia technologiczne do projektu procesowego zakładu produkcyjnego otrzymywania lantanowców na drodze hydrometalurgicznej", Raport 112/1977, Instytut Chemii Nieorganicznej i Metalurgii Pierwiastków Rzadkich Politechniki Wrocławskiej.
4. Założenia Techniczno-Ekonomiczne, Zagospodarowanie rudy "W", Prosynchem (657.01), IX 1978.
5. S. Zieliński, A. Szczepanik, "Możliwości odzysku lantanowców przy produkcji ekstrakcyjnego kwasu fosforowego metodą półwodzianowodowodzianową", Prace Naukowe Inst. Techn. Nieorg. i Naw. Mineralnych Politechniki Wrocławskiej, Nr 30 (K 15), 1986, p. 105-110.
6. E. Osiecka, Fosfogips. Spoiwa i elementy budowlane", Arkady, Warszawa 1980.

ABSTRACT

Kowalczyk J., Mazanek Cz., 1987. Rare earths-the polish necessities and production possibilities. Physicochem. Probl. Miner. Process., 19 233-241 (polish text).

Polish industry's need for the rare earth metals and compounds, and thus for possible rare earth resources was discussed. Methods of extracting rare earths from certain imported ores and phosphogypsum were presented. The promising results obtained in the case of Nam-Nam-Xe ore extraction and the current extraction efforts with Lugin Gol ores were described. The concept of rare earth recovery from phosphogypsum during hemihydrate-dihydrate transformation with the Rokanol PIO liquid ion exchanger was evaluated.

СОДЕРЖАНИЕ

Е. Ковальчик, Ч. Мазанек, 1987. Редкие земли - употребление и возможности производства в Польше. Физикохимические вопросы обогащения, 19; 233-241.

Представлены потребности Польши на редкие земли и возможности получения этих элементов из некоторых импортированных пород или из фосфогипсов. Хорошие результаты получены при переработке рудного сырья из области Нам-Нам-Ксе. Исследуются породы из области Лугин Гол. Представлена концепция получения редких земель из фосфогипсов путем экстракций жидким ионнообменником Роканоль PIO во время полугидрат-гидрат перехода.