

(19)



URZĄD
PATENTOWY
RZECZYPOSPOLITEJ
POLSKIEJ

(10) **PL 248621 B1**

(12)

Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **444079**

(22) Data zgłoszenia: **2023.03.15**

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2024.09.16 BUP 38/2024**

(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2026.01.05 WUP 01/2026**

(51) MKP:

C22B 7/00 (2006.01)

C22B 59/00 (2006.01)

C22B 3/12 (2006.01)

C01F 17/17 (2020.01)

(73) Uprawniony z patentu:

**AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA
IM. STANISŁAWA STASZICA W KRAKOWIE,
Kraków, PL
MAJKA JAROSŁAW, Länna, SE
HÖGDAHL KARIN, Uppsala, SE**

(72) Twórca(-y) wynalazku:

**MACIEJ MANECKI, Kraków, PL
JAROSŁAW MAJKA, Länna, SE
KARIN HÖGDAHL, Uppsala, SE
JUSTYNA TOPOLSKA, Kraków, PL
JULIA SORDYL, Porąbka, PL
PATRYCJA ROGALA, Sosnowiec, PL**

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Patrycja Rosół, Kraków, PL

(54) Tytuł:

Sposób pozyskiwania metali ziem rzadkich z roztworów pochodzących z ługowania surowców mineralnych i odpadowych

PL 248621 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób pozyskiwania metali ziem rzadkich z roztworów pochodzących z ługowania surowców mineralnych i odpadowych, przy użyciu kwasu fosforowego, mogący znaleźć zastosowanie w przeróbce i wykorzystaniu surowców mineralnych, technikach przeróbki kopalin stałych oraz recyklingu pozostałości górniczych i odpadów przeróbczych.

W skład pierwiastków ziem rzadkich (z ang. Rare earth elements, REE) wchodzi metale z grupy lantanowców o liczbie atomowej od 57 do 71 takie jak lantanowce: La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu oraz skandowce: Sc, Y, o liczbie atomowej odpowiednio 21, 39. Głównym źródłem metali ziem rzadkich ze złóż pierwotnych są minerały takie jak bastnazyt $(La,Ce,Y)CO_3F$, monacyt $(Ce,La,Nd,Th,Y,Pr)PO_4$, ksenotym YPO_4 , których koncentraty mają największe znaczenie w handlu metalami ziem rzadkich. Pierwiastki REE pozyskiwane są również ze złóż w skałach osadowych np. ilastych występujących głównie w Chinach. Istotnym ich potencjalnym źródłem są również apatyty $Ca_5[(F,Cl,OH)(PO_4)_3]$, często zawierające domieszki REE. Skład chemiczny koncentratu (węglany, fosforany i in.) zawierającego metale ziem rzadkich, determinuje rodzaj użytego rozpuszczalnika, technikę ekstrakcji i przeróbki ich w handlowe produkty. Z wszystkich wymienionych powyżej surowców, metale REE mogą być skutecznie ekstrahowane przy użyciu różnych roztworów.

Przykładowo w zgłoszeniu patentowym GB2464733 A opisano metodę ekstrakcji pierwiastków REE z minerałów węglanowych, poprzez rozpuszczanie w roztworze wodnym rozdrobnionych minerałów w obecności CO_2 , po czym zawieszinę traktuje się kwasem mineralnym. Z uzyskanego roztworu wytrąca się następnie REE w postaci tlenków, za pomocą znanych metod hydrometalurgicznych.

W zgłoszeniu patentowym US20200362436 A1 opisano metodę wielokrotnego, powtarzanego wymywania REE przy użyciu roztworu chlorku żelaza na gorąco w temperaturze 80–100°C, w kwaśnym środowisku o pH w zakresie 1–3, po którym następuje wieloetapowy proces oczyszczania REE poprzez strącanie, suszenie i ponowne rozpuszczanie. Proces jest przeznaczony do ługowania REE z rud chłińskich zawierających kalcyt, baryt, fluoryt, bastnazyt, egiryn, ortyt, czewkinit i bryolit.

W opisie patentowym RU2669031 C1 została ujawniona metoda przeróbki koncentratu fosforanowego metali ziem rzadkich REE w wyniku złożonej obróbki apatyty, przy użyciu kwasu fosforowego o stężeniu 20–38% oraz sulfotlenkowego wymiennicza jonowego. Stosunek masowy koncentratu, kwasu i sulfotlenkowego wymiennicza jonowego wynosi 1 : (10–15) : (4–6). Do kwasu fosforowego dodaje się korzystnie nadtlenek wodoru H_2O_2 powodujący lepszy odzysk Ce. Proces odzysku polega na sorpcji na wymienniczu jonowym i wymaga dalszych procesów technologicznych. Metoda zapewnia odzysk REE na poziomie 93,7–98,6%.

W zgłoszeniu patentowym WO2012149642 A1 opisano sposób ekstrakcji metali ziem rzadkich z różnych rud, polegający na ich wymywaniu kwasem solnym, siarkowym, azotowym lub mieszaninami tych kwasów w dużych stężeniach, temperaturze 85–175°C i podwyższonych ciśnieniach.

W zgłoszeniu patentowym WO2017100933 A1 opisano procedury wymywania REE z rud mineralnych poprzez działanie kwasem siarkowym w podwyższonej temperaturze, a następnie kalcynację produktu w temperaturze do 800°C i ponowne wymywanie kwasem. Uzyskany roztwór zawierający REE był przekazywany do dalszych zabiegów technologicznych, dla otrzymania handlowego produktu.

W zgłoszeniu patentowym EP0265547 A1 opisano proces odzyskiwania metali ziem rzadkich oraz opcjonalnie uranu i toru z ciężkich fosforanów mineralnych. W tej technologii źródłem REE był materiał zawierający minerał monacyt, rozdrobniony do bardzo drobnej frakcji 37 μm i ługowany 40% kwasem azotowym w obecności soli żelaza, w autoklawie w wysokiej temperaturze 170–190°C.

Ze względu na fakt, iż minerały będące źródłem pierwiastków ziem rzadkich rzadko tworzą złoża, w których koncentracja tych metali pozwala na ekonomiczne wydobywanie tradycyjnymi technikami wydobywczymi, występuje ogromna potrzeba opracowania ulepszonych technik efektywnego pozyskiwania metali ziem rzadkich zarówno z konwencjonalnych, jak i niekonwencjonalnych źródeł. Co więcej, stale rosnące zapotrzebowanie na REE w połączeniu z ich malejącymi zasobami pierwotnymi oraz fakt, iż wiele krajów nie posiada łatwego dostępu do źródeł surowca, powoduje konieczność opracowania technologii odzyskiwania cennych pierwiastków przy wykorzystaniu recyklingu zużytych produktów czy też przez wydzielanie ich z odpadów powstałych w wyniku innych procesów technologicznych.

Na przykład w opisie patentowym PL232035 B1 przedstawiono sposób odzysku metali ziem rzadkich z popiołów lotnych metodą alkaliczną. Wymywanie z popiołów lotnych przeprowadza się przy użyciu wodorotlenku sodu NaOH w podwyższonej temperaturze około 200°C przez kilka godzin. Produkt po rozdrobnieniu wymywa się wodą, a następnie mocnym kwasem nieorganicznym w temperaturze

100°C, przez około godzinę. W wyniku procesu otrzymuje się kwaśny roztwór zawierający REE, który wymaga dalszych zabiegów i zastosowania innych technologii do odzysku REE z roztworów.

W opisie patentowym CN105256156 B opisano metodę recyklingu metali ziem rzadkich, przez przetwarzanie pozostałości odpadów elektrolitycznych zawierających fluor. Materiał mielono, a następnie prażono w wysokotemperaturowym piecu, w temperaturze 550°C przez 4 godziny, po czym poddawano działaniu wodorotlenku sodu i kwasu solnego. Otrzymany roztwór bogaty w REE wymagał dalszych zabiegów dla odzyskania tych metali znanymi metodami. Wydajność procesu wynosiła około 98%.

W zgłoszeniu patentowym WO2020181381 A1 opisano sposób odzyskiwania metali ziem rzadkich z kwaśnych mieszanin, takich jak odcieki. Metoda polegała na bezpośrednim strącaniu REE z kwaśnego roztworu wyjściowego przy użyciu kwasu szczawowego w obecności Fe(0) jako czynnika redukującego (proszek żelaza, wióry żelaza). Do kwaśnej kompozycji dodawano następnie środek zasadowy obejmujący co najmniej jedną z soli sodowych, magnezowych, wapniowych lub amonowych, wodorotlenku, tlenku, węglanu lub wodorowęglanu i dostosowywano pH w zakresie 0,5 do 3,0. Przed usunięciem osadu szczawianu REE lub jednocześnie z usunięciem szczawianu REE, nadmiar Fe(0) oddzielano od mieszaniny za pomocą jednego lub więcej magnesów lub przez separację grawitacyjną.

Bogate w REE apatyty związane z rudami żelaza w Europie i innych częściach świata, ze względu na brak szeroko dostępnych technologii odzyskiwania metali ziem rzadkich, są zwykle składowane w dużych ilościach jako odpady, a REE nie są z nich odzyskiwane i wykorzystywane. Istniejące technologie przeróbki zarówno pierwotnych surowców mineralnych zawierających metale ziem rzadkich jak i surowców odpadowych, skierowane są raczej w kierunku produkcji nawozów fosforanowych i kwasu fosforowego, a ewentualne częściowe odzyskiwanie metali ziem rzadkich jest kosztowne i nieefektywne.

Jak opisano w publikacji M. Peiravi, F. Dehghani i in., pt.: „A Review of Rare-Earth Elements Extraction with Emphasis on Non-conventional Sources: Coal and Coal Byproducts, Iron Ore Tailings, Apatite, and Phosphate Byproducts”. *Mining, Metallurgy & Exploration* (2020), 1–26, w procesie ługowania apatytów, polegającym na wymywaniu koncentratu apatytowego przy użyciu kwasu siarkowego, 70–90% REE zostaje strąconych wraz z fosfogipsem, a pozostała część niestety trafia do kwasu fosforowego i nie zostaje odzyskiwana.

Innym sposobem przeróbki koncentratów apatytowych, jak opisano w publikacji S.R. Banihashemi, B. Taheri i in., pt.: „Selective Nitric Acid Leaching of Rare-Earth Elements from Calcium and Phosphate in Fluorapatite Concentrate”, *JOM*, 71 (2019), 4578–4587, jest zastosowanie kwasu azotowego przy produkcji nawozów wieloskładnikowych. Następnie ekstrakcja rozpuszczalnikowa umożliwia separację metali ziem rzadkich, a procedura ta wymaga specyficznych warunków, takich jak podwyższona temperatura (60°C), natomiast odzysk REE rzadko osiąga 90%.

Zastosowanie kwasu fosforowego do ługowania metali ziem rzadkich z apatytów zostało opisane w publikacji S. Wu, L. Wang i in., pt.: „Recovery of rare earth elements from phosphate rock by hydrometallurgical processes – A critical review”, *Chemical Engineering Journal* (2018), Vol. 335, 774–800. Autorzy słusznie zauważają, że ługowanie skał fosforytowych za pomocą kwasu fosforowego H₃PO₄ ma wiele zalet: umożliwia wzbogacenie REE w roztworze ługującym bez wprowadzania dodatkowych zanieczyszczeń wynikających z obecności innych anionów, prowadzi do wzbogacenia REE w jednej formie chemicznej o stosunkowo wysokim stężeniu oraz daje zazwyczaj dobry ogólny odzysk pierwiastków ziem rzadkich.

Obecnie żadna ze znanych metod odzysku REE z roztworów bogatych w fosforany (w tym z roztworu kwasu fosforowego), takich jak krystalizacja fosforanów REE, ekstrakcja rozpuszczalnikowa lub metoda wymiany jonowej, nie nadaje się do zastosowania w szerokiej praktyce przemysłowej ze względu na konieczność wstępnego przygotowania koncentratu surowca, stosowanie odczynników nieprzyjaznych dla środowiska, czasochłonność, wysokie nakłady energii, konieczność użycia drogiej aparatury, a także małą wydajność. Ponadto znane metody mogą powodować wydzielanie toksycznych gazów lub generować dodatkowe odpady chemiczne, które należy odpowiednio składować.

Niniejszy wynalazek eliminuje wskazane powyżej niedogodności stanu techniki. Postawione przed wynalazkiem zagadnienie techniczne rozwiązano przez opracowanie prostego, szybkiego i taniego sposobu pozyskiwania pierwiastków ziem rzadkich z roztworów pochodzących z ługowania przy użyciu kwasu fosforowego surowców mineralnych i odpadowych, o dużej wydajności bliskiej 100% i bezpiecznego dla środowiska naturalnego.

Istota sposobu pozyskiwania metali ziem rzadkich z roztworów pochodzących z ługowania surowców mineralnych i odpadowych przy użyciu kwasu fosforowego, polegającego na strąceniu osadu zawierającego metale ziem rzadkich i oddzieleniu go od pozostałego roztworu, charakteryzuje się tym, że roztwór ekstrakcyjny A zawierający metale ziem rzadkich dodaje się stopniowo przez okres 10–60 min do roztworu B, zawierającego rozpuszczony w wodzie proszek $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ w ilości pozwalającej na uzyskanie stężenia 0,1–0,3 mol Pb/dm^3 i rozpuszczony w wodzie proszek NaCl lub KCl w ilości pozwalającej na uzyskanie stężenia 0,05–0,3 mol Cl/dm^3 , w proporcji objętościowej roztworów A : B wynoszącej od 1 : 1 do 1 : 4, ciągle mieszając. Jednocześnie dodaje się stopniowo roztwór NaOH lub KOH o stężeniu 2–4 mol/ dm^3 , w takiej ilości, aby odczyn pH zawiesiny utrzymywał się w zakresie 2–6. Mieszanie zawiesiny prowadzi się przez okres 0,5–12 godzin. Uzyskany krystaliczny osad w postaci związku chemicznego o strukturze apatyty ołowiu, o nazwie mineralogicznej piromorfit, zawierającego metale ziem rzadkich jako domieszki, o wzorze $(\text{Pb}, \text{REE})_5[\text{Cl}/(\text{PO}_4)_3]$, w którym REE oznacza metale ziem rzadkich, oddziela się od pozostałego roztworu przez sedymentację lub filtrację i przekazuje do oczyszczania oraz separacji metali ziem rzadkich znanymi metodami, na przykład przy użyciu wymiennicy jonowych. Pozostały po oddzieleniu roztwór zawierający Na_3PO_4 lub K_3PO_4 przekazuje się do wykorzystania w technologii produkcji kwasu fosforowego i nawozów fosforowych.

Korzystnie stosuje się roztwory A : B w proporcji objętościowej od 1 : 2 do 1 : 4.

Korzystnie stosuje się $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ w ilości pozwalającej na uzyskanie w roztworze B stężenia 0,3 mol Pb/dm^3 .

Korzystnie stosuje się NaCl lub KCl w ilości pozwalającej na uzyskanie w roztworze B stężenia 0,1 mol Cl/dm^3 .

Korzystnie stosuje się NaOH lub KOH o stężeniu 3 mol/ dm^3 .

Korzystnie utrzymuje się odczyn pH mieszaniny na poziomie 3,5.

Korzystnie roztwór ekstrakcyjny A zawiera kwas fosforowy o stężeniu 20–30% P_2O_5 .

W sposobie pozyskiwania metali ziem rzadkich z roztworów pochodzących z ługowania surowców mineralnych i odpadowych przy użyciu kwasu fosforowego, stosuje się metodę precypitacji z użyciem odczynników takich jak $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, NaCl oraz NaOH . Rezultatem jest wytrącenie krystalicznego związku chemicznego o wzorze $(\text{Pb}, \text{REE})_5[\text{Cl}/(\text{PO}_4)_3]$ i o strukturze apatyty ołowiu, o nazwie mineralogicznej piromorfit. Substancja ta jest stosunkowo czysta chemicznie, jest wolna od lub zawiera niewiele zanieczyszczeń pochodzących od pierwiastków innych niż REE, może być łatwo wytrącana z roztworów wodnych, a jej krystalizacji towarzyszy całkowite usunięcie z roztworu jednocześnie wszystkich metali REE oraz Pb . Tworzy ona drobnokrystaliczny osad chemicznie jednorodny, trudno rozpuszczalny, łatwy do oddzielenia z zawiesiny na przykład metodami sedymentacji lub filtracji. Pomimo użycia ołowiu, sposób nie stanowi też zagrożenia dla środowiska naturalnego, gdyż wytrącanie piromorfitu w całości usuwa ołów razem z REE z pozostałego roztworu.

Sposób według wynalazku, pozwala na osiągnięcie bliskiej 100% efektywności w odzyskaniu REE. Ta efektywność jest osiągana bez względu na to, czy roztwory pochodzą z rozpuszczania pierwotnych surowców mineralnych (na przykład apatytów bogatych w REE) czy też z rozpuszczania wtórnych surowców mineralnych (na przykład odpadów powstałych w procesie wydobywania i przeróbki rud żelaza albo odpadów powstających przy produkcji nawozów fosforanowych czy kwasu fosforowego). Wynalazek ma zastosowanie zarówno do roztworów bogatych lub ubogich w REE.

Ponadto technologia jest kompatybilna z większością obecnie stosowanych procesów przemysłowych, przez co może być zastosowana jako odrębny cykl produkcyjny lub włączona w istniejący cykl przemysłowy dla odzyskania REE z dowolnych roztworów wodnych zawierających kwas fosforowy. Jej uniwersalność powoduje, że w przyszłości może zostać użyta równolegle z istniejącymi technologiami, np. stosowanymi obecnie przy produkcji nawozów fosforanowych czy kwasu fosforowego z apatytów bogatych w metale ziem rzadkich.

Sposób pozyskiwania pierwiastków ziem rzadkich objaśniono w szczegółach w poniższych przykładach oraz na rysunku, na którym przedstawiono wartości stężeń metali ziem rzadkich i Pb w roztworze ekstrakcyjnym A oraz w roztworze końcowym, po ich strąceniu w postaci osadu.

Przykładów tych nie należy jednak traktować jako ograniczających istotę rozwiązania, czy zawężających zakres ochrony wynalazku, gdyż stanowią one jedynie jego ilustrację.

Przykład 1

Do zlewki zawierającej 200 ml roztworu B w postaci rozpuszczonego w wodzie $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ o stężeniu 0,3 mol Pb/dm^3 oraz rozpuszczonego w wodzie NaCl o stężeniu 0,1 mol Cl/dm^3 , dodawano

stopniowo przez okres 30 minut, 50 ml roztworu ekstrakcyjnego A, zawierającego metale ziem rzadkich REE – lantanowce: La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu oraz skandowce: Sc i Y. Roztwór B sporządzono przez rozpuszczenie w objętości 200 ml wody naważki 19,87 g odczynnika $Pb(NO_3)_2$, wysuszonego do stałej masy w temperaturze $60^\circ C$ oraz naważki 11,69 g odczynnika NaCl, wysuszonego do stałej masy w temperaturze $60^\circ C$. Roztwór A pochodził z ekstrakcji kwasem fosforowym o stężeniu 30% P_2O_5 , naturalnych skał węglanowo-apatytowych zawierających REE. Proces mieszania prowadzono do całkowitego wyczerpania roztworu ekstrakcyjnego A. Podczas dodawania roztworów A i B do siebie powstawał osad. Zawiesinę mieszano przez cały czas w trakcie dodawania roztworów A i B do siebie, a odczyn pH był utrzymywany na poziomie 3,5 przez stopniowe, jednoczesne dodawanie roztworu NaOH o stężeniu 3 mol/dm^3 w takiej ilości, aby pH zawiesiny utrzymywało się w żądanym zakresie. Wartość pH monitorowano przy użyciu pH-metru wyposażonego w kombinowaną elektrodę Ag/AgCl. Zawiesinę mieszano przez kolejne 30 minut. W wyniku sedymentacji, ze względu na wysoki ciężar właściwy wynoszący $6,9 \text{ g/cm}^3$, krystaliczny osad osiadł na dnie zlewki, pozostawiając klarowny roztwór, który został oddzielony od osadu przez dekantację. Uzyskano 9,5 g czystego, chemicznie jednorodnego krystalicznego osadu o wzorze $(Pb,REE)_5[Cl/PO_4]_3$, o strukturze apatytu ołowiowego, o nazwie mineralogicznej piromorfit, zawierającego REE jako domieszki. Stężenie REE i Pb w roztworze ekstrakcyjnym A (początkowym) oraz w roztworze końcowym, powstałym po oddzieleniu osadu piromorfitu przedstawiono w tabeli 1 oraz na rysunku. Wytrącenie osadu usunęło wszystkie metale ziem rzadkich z roztworu, z wydajnością wynoszącą ponad 99%.

Tabela 1

REE	Stężenie w roztworze ekstrakcyjnym A (początkowym) $[\text{mg/dm}^3]$	Stężenie w roztworze końcowym (oddzielonym od osadu) $[\text{mg/dm}^3]$
Sc	0.7	<0.001
Y	16	0.05
La	6.1	<0.001
Ce	18	0.03
Pr	2.7	<0.001
Nd	14	0.01
Sm	3.2	<0.001
Eu	0.7	<0.001
Gd	3.2	<0.001
Tb	0.5	<0.001
Dy	2.5	<0.001
Ho	0.5	<0.001
Er	1.1	<0.001
Tm	0.1	<0.001
Yb	0.7	<0.001
Lu	0.1	<0.001
Pb	<0.1	0.33

Roztwór pozostały po oddzieleniu, zawierający głównie Na_3PO_4 był pozbawiony REE oraz Pb i nadawał się do wykorzystania w technologii produkcji kwasu fosforowego i nawozów fosforowych.

Osad przepłukano dla usunięcia pozostałości roztworu, z którego się wytrącił, przez zalanie 100 ml wody demineralizowanej, którą po 30 minutach sedymentacji oddzielono od osadu przez dekantację. Zabieg płukania powtórzono 3 razy. Zawartość REE w osadzie powstającym po strąceniu piromorfitu $(Pb,REE)_5[Cl/PO_4]_3$ przedstawiono w tabeli 2.

Tabela 2

REE	Zawartość w osadzie [ppm]
Sc	3
Y	92
La	35
Ce	107
Pr	14
Nd	78
Sm	17
Eu	4
Gd	17
Tb	3
Dy	13
Ho	3
Er	6
Tm	1
Yb	3
Lu	1

Osad zawierający REE nadaje się do chemicznego rozdzielania metali ziem rzadkich znanymi metodami np. poprzez rozpuszczenie i sorpcję REE na wymienniczkach jonowych.

Przykład 2

Zlewkę zawierającą 200 ml roztworu B zawierającego rozpuszczony w wodzie $Pb(NO_3)_2$ o stężeniu $0,15 \text{ mol Pb/dm}^3$ oraz rozpuszczony w wodzie KCl o stężeniu $0,05 \text{ mol Cl/dm}^3$ umieszczono na mieszadle z prędkością mieszania 300 obr./min w temperaturze pokojowej. Roztwór B sporządzono przez rozpuszczenie w objętości 200 ml wody naważki $19,87 \text{ g}$ odczynnika $Pb(NO_3)_2$ wysuszonego do stałej masy w temperaturze 60°C oraz naważki $14,91 \text{ g}$ odczynnika KCl wysuszonego do stałej masy w temperaturze 60°C . Do roztworu B, ciągle mieszając, dodawano stopniowo przez okres 20 minut, 50 ml roztworu ekstrakcyjnego A zawierającego kwas fosforowy H_3PO_4 o stężeniu 30% P_2O_5 oraz rozpuszczone metale ziem rzadkich – Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, pochodzącego z ługowania bogatego w apatyt materiału odpadowego pochodzącego z procesów wzbogacania rudy żelaza. Proces mieszania prowadzono do całkowitego wyczerpania roztworu ekstrakcyjnego A. Podczas dodawania roztworów do siebie powstawał osad. W trakcie dodawania roztworów A i B do siebie, dodawano również roztwór KOH o stężeniu 3 mol/dm^3 , podawany w ilości koniecznej do utrzymywania pH zawiesiny na poziomie 3. Wartość pH monitorowano przy użyciu pH-metru wyposażonego w kombinowaną elektrodę Ag/AgCl. Zawiesinę mieszano przez kolejne 60 minut, a następnie oddzielono roztwór od osadu przez filtrację. Stężenie REE i Pb w roztworze ekstrakcyjnym A (początkowym) oraz w roztworze końcowym, powstałym po oddzieleniu osadu piromorfitu przedstawiono w tabeli 3. Wytrącenie osadu usunęło wszystkie metale ziem rzadkich z roztworu z wydajnością wynoszącą ponad 99%. Roztwór pozostały po oddzieleniu, zawierający głównie Na_3PO_4 był pozbawiony REE oraz Pb i nadawał się do wykorzystania w technologii produkcji kwasu fosforowego i nawozów fosforowych.

Tabela 3

REE	Stężenie w roztworze ekstrakcyjnym A (początkowym) [mg/dm ³]	Stężenie w roztworze końcowym (oddzielonym od osadu) [mg/dm ³]
Sc	0,1	0,001
Y	4,6	0,017
La	3,3	0,002
Ce	6,8	0,004
Pr	0,8	<0,001
Nd	4,5	0,004
Sm	0,8	0,002
Eu	0,2	<0,001
Gd	0,8	0,002
Tb	0,1	<0,001
Dy	0,7	0,002
Ho	0,2	<0,001
Er	0,4	0,001
Tm	0,1	0,001
Yb	0,3	<0,001
Lu	0,1	<0,001
Pb	< 0,1	0,30

Osad przepłukano 3-krotnie, za każdym razem przy użyciu 50 ml wody demineralizowanej oraz wysuszono na powietrzu w temperaturze 25°C. Zawartość REE w osadzie powstającym po strąceniu piromorfitu (Pb,REE)₅[Cl/PO₄]₃ przedstawiono w tabeli 4.

Tabela 4

REE	Zawartość w osadzie [ppm]
Sc	0.4
Y	17
La	12
Ce	23
Pr	3
Nd	16
Sm	3
Eu	0.7
Gd	3
Tb	0.1
Dy	2
Ho	0.3
Er	1
Tm	0.1
Yb	1
Lu	0.1

Powstały osad fosforanu ołowiu oraz metali ziem rzadkich traktowany jest jako oczyszczony koncentrat metali ziem rzadkich i nadaje się do dalszej przeróbki znanymi metodami, np. przez rozpuszczenie w kwasie azotowym i rozdzielanie z użyciem wymiennicy jonowych.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób pozyskiwania metali ziem rzadkich z roztworów pochodzących z ługowania surowców mineralnych i odpadowych przy użyciu kwasu fosforowego, polegający na strąceniu osadu zawierającego metale ziem rzadkich i oddzieleniu go od pozostałego roztworu, **znamienny tym**, że roztwór ekstrakcyjny A zawierający metale ziem rzadkich dodaje się stopniowo przez okres 10–60 min do roztworu B zawierającego rozpuszczony w wodzie proszek $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ w ilości pozwalającej na uzyskanie stężenia 0,1–0,3 mol Pb/dm^3 i rozpuszczony w wodzie proszek NaCl lub KCl w ilości pozwalającej na uzyskanie stężenia 0,05–0,3 mol Cl/dm^3 , w proporcji objętościowej roztworów A : B wynoszącej od 1 : 1 do 1 : 4, ciągle mieszając i jednocześnie dodaje się stopniowo roztwór NaOH lub KOH o stężeniu 2–4 mol/ dm^3 , w takiej ilości, aby odczyn pH zawiesiny utrzymywał się w zakresie 2–6, przy czym mieszanie zawiesiny prowadzi się przez okres od 0,5 do 12 godzin, a uzyskany krystaliczny osad w postaci związku chemicznego o strukturze apatytu ołowiowego, o nazwie mineralogicznej piromorfit zawierającego metale ziem rzadkich jako domieszki, o wzorze $(\text{Pb}, \text{REE})_5[\text{Cl}/(\text{PO}_4)_3]$, w którym REE oznacza metale ziem rzadkich, oddziela się od pozostałego roztworu przez sedymentację lub filtrację i przekazuje do oczyszczania oraz separacji metali ziem rzadkich znanymi metodami, a pozostały po oddzieleniu roztwór zawierający Na_3PO_4 lub K_3PO_4 przekazuje się do wykorzystania w technologii produkcji kwasu fosforowego i nawozów fosforowych.
2. Sposób, według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się roztwory A : B w proporcji objętościowej od 1 : 2 do 1 : 4.
3. Sposób, według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ w ilości pozwalającej na uzyskanie w roztworze B stężenia 0,3 mol Pb/dm^3 .
4. Sposób, według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się NaCl lub KCl w ilości pozwalającej na uzyskanie w roztworze B stężenia 0,1 mol Cl/dm^3 .
5. Sposób, według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się NaOH lub KOH o stężeniu 3 mol/ dm^3 .
6. Sposób, według zastrz. 1, **znamienny tym**, że utrzymuje się odczyn pH mieszaniny na poziomie 3,5.
7. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że roztwór ekstrakcyjny A zawiera kwas fosforowy o stężeniu 20–30% P_2O_5 .

Rysunek

