

Wybrane zagadnienia otrzymywania miszmetalów i innych metali ziem rzadkich

Andrzej JAROSIŃSKI¹⁾, Lucyna MADEJSKA²⁾

¹⁾ Prof. nadzw. dr inż.; Instytut Gospodarki Surowcami Mineralnymi i Energią PAN, Wybickiego 7, 31-261 Kraków, Poland; email: ajar@min-pan.krakow.pl

²⁾ Dr inż.; emerytowany pracownik Instytutu Chemii i Technologii Chemicznej Politechniki Krakowskiej

DOI: 10.29227/IM-2016-01-35

Streszczenie

W skład metali ziem rzadkich wchodzi lantanowce oraz skand, itr i lantan i zazwyczaj określane są w skrócie REE (ang. Rare Earth Elements). Za krytyczne dla gospodarki Unii Europejskiej uznana 20 surowców o ważnym znaczeniu ekonomicznym, w tym REE. Pierwiastki te limitują rozwój nowoczesnych wysoko zaawansowanych technologii. Wybór racjonalnego sposobu pozyskiwania metali ziem rzadkich jest związany z jego właściwościami fizycznymi i chemicznymi. W niniejszym artykule scharakteryzowano podstawowe technologie procesów otrzymywania stopu tzw. miszmetalów oraz innych metali ziem rzadkich. Przedstawiono kierunki postępu w technologiach otrzymywania miszmetalów i innych metali ziem rzadkich.

Keywords: rare earth elements, mischmetal, recovery, productio

Wstęp

Na ogół kraje Unii Europejskiej są ubogie w surowce mineralne nieenergetyczne i zmuszone są one uzupełniać niedobór tych kopalin z krajów poza UE, głównie z Chin (potentat surowcowy: antymonu, berylu, metali ziem rzadkich, indu, germanu itp.), Rosji (platynowców) i Brazylii (niobu i tantal). Rozwój nowoczesnych, innowacyjnych technologii limitowany jest możliwością pozyskiwania tych surowców między innymi poprzez dostęp do nowych złóż lub technologii czy pozyskiwanie wtórnych materiałów tych metali. Import surowców do UE kształtuje się obecnie na poziomie 200 mln ton w skali roku [Witkowska-Kita]. Z tych też powodów podjęto działania nad opracowaniem wspólnej polityki surowcowej UE, uwzględniającego kompleksową ocenę potencjału surowcowego, wyodrębnienie szczególnie niedostępnych surowców nieenergetycznych w UE nazwanych surowcami krytycznymi [Radwanek-Bąk]. Surowce te są niezbędne do racjonalnego, zrównoważonego funkcjonowania i rozwoju innowacyjnych technologii tzw. high-tech, a ich kryteria podziału można znaleźć między innymi w opracowaniach [Radwanek-Bąk, Critical Raw Materials for the EU Report of the Adhoc Working Group on defining critical raw materials]. Na liście tej znalazło się 14 pierwiastków: antymon, beryl, kobalt, fluoryt, gal, german, grafit, ind, magnez, niob, platynowce, pierwiastki ziem rzadkich, tantal i wolfram. Na rynku UE występuje wysokie ryzyko niedoboru tych surowców bądź też brak podaży. Z tych też powodów podejmuje się działania nad poprawą efektywności wykorzystania surowców, wykorzystując m.in. mate-

riały wtórne [Cholewa, Jarosiński]. W roku 2014 ukazał się Komunikat Komisji Europejskiej do Parlamentu Europejskiego ws. przeglądu wykazu surowców dla UE [Komunikat Komisji...] dotyczący aktualizacji listy surowców krytycznych dla UE. Na zmodyfikowanym wykazie znalazły się dodatkowo takie surowce, jak: borany, chrom, węgiel koksujący, magnezyt, fosforyt wraz z apatitem i krzem metaliczny, natomiast usunięto tantal. Dodatkowo w wykazie zamieszczono podział pierwiastków ziem rzadkich na dwie grupy tj. metale ciężkie ziem rzadkich i metale lekkie ziem rzadkich. Ponadto w wykazie podano wskaźniki zastępowalności poszczególnych surowców krytycznych. Zmiany w grupie tzw. surowców strategicznych prowadzą się do skreślenia chromu i magnezytu z tej grupy i przeniesienia ich do grupy surowców krytycznych. Natomiast grupa surowców deficytowych pozostała bez zmian.

Pierwiastki krytyczne znajdują liczne zastosowania w różnych gałęziach przemysłu. Przykładowo, ze względu na właściwości fizyczne i chemiczne metale ziem rzadkich przyczyniły się one do rozwoju takich gałęzi przemysłu, jak przemysł motoryzacyjny i lotniczy (np. katalizatory samochodowe, świece zapłonowe, silniki do aut hybrydowych, dodatek do akumulatorów, kadłuby samolotów, w silnikach odrzutowych itp.), metalurgiczny (do eliminacji anizotropii stali, składniki wielu stopów metali nieżelaznych, stopy typu Fe₁₄Nd₂B o właściwościach magnetycznych itd.), chemicznym (katalizatory do krakingu ciężkich węglowodorów w rafineriach ropy naftowej), a także w branży komputerowej, telefonii komórkowej, w laserach, w medycynie (biodegradowalne implanty), prze-

myśle zbrojeniowym (rakiety „Tomahawk”, systemy naprowadzające itp.).

Z tych też powodów istotnym warunkiem dalszego rozwoju tej branży jest dostęp do bazy surowcowej metali ziem rzadkich oraz do technologii ich otrzymywania i ich związków. Taką możliwością stwarza program Horyzont 2020, zadaniem, którego jest wspieranie działań między innymi w zakresie nowoczesnych, innowacyjnych technologii pozyskiwania koncentratów ziem rzadkich oraz tych metali i ich związków.

W pracy [Jarosiński] dokonano podziału metali ziem rzadkich według różnych kryteriów, analizy możliwości pozyskiwania metali ziem rzadkich w UE i w Polsce oraz scharakteryzowano źródła surowcowe, w tym na źródła wtórne i odpadowe ziem rzadkich. W artykule tym dokonano przeglądu metod wytwarzania miszmetalów tj. stopu metali ziem rzadkich. Zwrócono uwagę na postęp w technologii otrzymywania powyższych metali.

Otrzymywanie metali ziem rzadkich i uwagi ogólne

Przedmiotem obrotu handlowego są zarówno koncentraty metali ziem rzadkich, jak i wyroby zawierające te pierwiastki w postaci związków chemicznych i elementarnej oraz stopów tych metali. Koncentraty tych metali różnią się zarówno składem chemicznym jak i mineralnym. Koncentraty bastnaesytowe zawierają 60–85% Ln_2O_3 , w których pierwiastki metali rzadkich występują w postaci fluorowęglanów. Duże znaczenie mają także koncentraty monocytove zawierające 55–60% Ln_2O_3 występujące na ogół w postaci $(\text{Ce},\text{La})\text{PO}_4$. Źródłem itru i ciężkich pierwiastków ziem rzadkich są koncentraty ksenotymu, w których sumaryczna zawartość metali ziem rzadkich wynosi ponad 25% Ln_2O_3 . Ponadto w obrocie handlowym spotyka się także trzy gatunki koncentratów bastnaesyto- monocyto- wych zawierających odpowiednio 30%, 60% i 70% Ln_2O_3 [Bilans...].

Z surowców tych otrzymuje się produkty zawierające pierwiastki ziem rzadkich w postaci związków chemicznych takich, jak węglany, tlenki, chlorki itd., oraz w postaci elementarnej lub stopów. Spośród metali ziem rzadkich największa ilość przypada na stopy tych metali zwanych miszmetalami. Stop ceru z innymi metalami ziem rzadkich zawierający zazwyczaj około 45–50% Ce, 22–25% La, 18% Nd, 5% Pr, 1% Sm znany jest pod nazwą miszmetal. Ponadto może zawierać domieszki Fe, Al, i Si.

Innym poszukiwanym stopem jest żelazocer zawierający około 74% miszmetal.

Ze względu na właściwości, poszukiwane są na rynku także stopy manganu, zawierające około 3% miszmetal i 1% Zr. Znajdują one zastosowanie w produkcji części silników odrzutowych.

Przedmiotem obrotu jest także miszmetal cerowy zawierający 65–68% Ce. Ponadto w handlu spotyka się stopy ceru w postaci krzemków metali ziem rzadkich o zawartości 20–25% Ce, 30–35% Si oraz 30–35% Fe. Na rynku poszukiwane są także poszczególne metale ziem rzadkich o czystości od 96% do 99,9999%.

Na ogół miszmetale stosowane są w metalurgii, jako dodatek zwiększający wytrzymałość mechaniczną stopów aluminium i magnezu w podwyższonych temperaturach, poprawiających kowalność stali nierdzewnych itd.

Zarówno skład chemiczny, jak i przydatność technologiczna miszmetalów związana jest z rodzajem surowca stosowanego do ich wytwarzania.

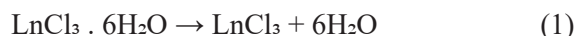
Proces technologiczny otrzymywania miszmetalów lub pierwiastków rzadkich w postaci metalicznej obejmuje dwa zasadnicze etapy:

- otrzymywanie półproduktów w postaci chlorków lub fluorków metali ziem rzadkich,
- wytwarzanie interesującego metalu lub miszmetalów odpowiednio w postaci elementarnej lub stopów.

Pozyskiwanie chlorków i fluorków ziem rzadkich

Pierwszym etapem procesu technologicznego wytwarzania metali ziem rzadkich jest otrzymywanie ich w postaci bezwodnych chlorków. Proces ten realizuje się poprzez krystalizację chlorków pierwiastków ziem rzadkich z ich wodnych roztworów tzw. metoda mokra lub poprzez prażenie chlorujących wodorotlenków bądź tlenków ziem rzadkich – metoda sucha.

W przypadku metody mokrej, krystalizują chlorki w postaci hydratów $\text{LnCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, które rozkłada się do tlenków na drodze termicznej w temperaturze około 400°C w strumieniu suchego chlorowodoru. Przebieg procesu opisuje sumaryczna reakcja chemiczna:

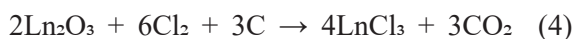


Obecność suchego chlorowodoru zapobiega tworzeniu się tlenochlorku metali ziem rzadkich w trakcie dehydratacji. Proces przebiega w myśl reakcji:



Z tych też względów proces wytwarzania bezwodnych chlorków ziem rzadkich zalicza się do metod trudnych z technologiczno-ekologicznego punktu widzenia.

Związki tlenowe ziem rzadkich, przykładowo wodorotlenki ziem rzadkich poddawane są kalcynacji, a otrzymany produkt poddawany jest chlorowaniu za pomocą czynnika chlorującego w obecności reduktora. Proces ten przebiega zgodnie z sumarycznymi reakcjami:



Czynnik chlorujący powinien działać z dostateczną szybkością i nie wywoływać nadmiernej korozji urządzeń. W praktyce stosuje się chlorowodór, chlor w obecności reduktora – węgla lub tlenku węgla bądź chlorek amonu. W praktyce przemysłowej preferuje się chlorek amonu, głównie z powodu niskich temperatur chlorowania, regeneracji amoniaku, mniejszej jego agresywności korozyjnej w stosunku do innych czynników, dostatecznej szybkości chlorowania itp. Proces chlorowania za pomocą powyższego czynnika chlorującego opisuje równanie:



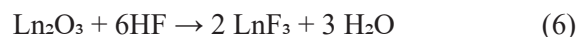
Nadmiarowy chlorek amonu usuwa się na drodze destylacji w próżni, natomiast produkt główny tj. LnCl_3 przetapia się w atmosferze bezwodnego HCl zapobiegającej tworzeniu się tlenochlorków ziem rzadkich.

Podobne procedury stosuje się w przypadku fluorków ziem rzadkich. W odróżnieniu od chlorków metali ziem rzadkich, związki te cechują się dostateczną stabilnością składu i małą higroskopijnością. Koncentraty fluorkowe ziem rzadkich otrzymuje się metodami mokrymi i suchymi.

Przykładowo w pracy [Jarosiński] przedstawiono sposób otrzymywania fluorków ziem rzadkich z roztworów wodnych pochodzących z ługowania metali ziem rzadkich z fosfogipsów apatytowych. Z danych tych wynika, że do otrzymywania koncentratów fluorkowych nie jest wymagane otrzymywanie Ln_2O_3 . Osady fluorków ziem rzadkich są trudne do filtracji i przemywania.

Zazwyczaj proces fluorowania tlenków ziem rzadkich prowadzi się gazowym fluorowodorem lub wodorofluorkiem amonu.

Procesy te można opisać następującymi równaniami:



lub



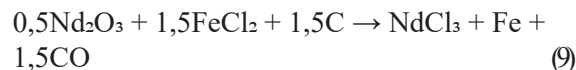
Reasumując można stwierdzić, że otrzymywanie fluorków ziem rzadkich zarówno metodą mokrą, jak i suchą jest procesem złożonym i kosztownym ze względu na drogi fluorowodór. Dodatkowo fluorowodór zaliczany jest do substancji silnie toksycznych i cechujący się dużą agresywnością korozyjną. Wymusza to stosowanie drogich materiałów do budowy aparatury [Charewicz].

Z tych też względów w praktyce otrzymywanie fluorków ziem rzadkich prowadzi się dla pierwiastków należących do grupy itrowej np. Dy, Ho, Er, Y itd, ponieważ z tych soli stosunkowo łatwo można otrzymać powyższe metale na drodze metalotermii.

Przydatną z technologicznego punktu widzenia jest metoda odzysku neodymu ze złomu magnesów typu $\text{Fe}_{14}\text{Nd}_2\text{B}$. W metodzie tej jako czynnika chlorującego używa się chlorku żelaza (II), a sumaryczny proces opisują równania:



lub



Otrzymany chlorek neodymu rozdziela się od FeCl_2 na drodze destylacji w temperaturze około 1300K [Kucharski]. Uzyskany stopień odzysku neodymu jest wysoki. W przypadku odzysku dysprozu uzysk jest niższy w stosunku do odzysku neodymu.

Wytwarzanie miszmetalów lub innych metali ziem rzadkich

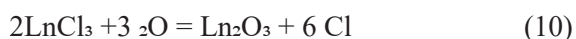
Z technologicznego punktu widzenia metale ziem rzadkich dzieli się na trzy grupy:

- metale grupy cerowej cechujące się temperaturą topnienia poniżej 1370K. Zazwyczaj metale te pozyskiwane są na drodze elektrolizy soli stopionych,
- metale takie, jak: samar, europ, iterb i tul wytwarzanych metodami lantanotermii lub karbotermii,
- ciężkie metale ziem rzadkich charakteryzujące się wysokimi temperaturami topnienia tj. ≥ 1670 . Metale te wytwarzane są zazwyczaj metodami metalotermicznymi.

Jedną z pierwszych metod otrzymywania metali ziem rzadkich była elektroliza wodnych roztworów ich chlorków przy zastosowaniu rtęci jako katody

[Bajmakov]. Stosowanie takiej katody umożliwia otrzymanie amalgamatu ze względu na wysokie nad napięcie wydzielania wodoru na rtęci. Rozkładu amalgamatu dokonuje się poprzez destylację rtęci w wysokiej próżni. Zasadniczą wadą tej metody jest duża energochłonność procesu i realne zagrożenie dla środowiska. Z tych też względów metody te zostają często pomijane już na etapie tworzenia koncepcji technologicznej.

Metaliczny cer, praeodym, neodym i samar, czyli metale grupy cerowej, oraz miszmetal otrzymuje się zazwyczaj poprzez elektrolizę stopionych soli. Elektrolitem są stopione bezwodne chlorki: KCl, NaCl i chlorki z układu KCl-CaCl₂, KCl-BaCl₂, CaCl₂-BaCl₂ w ilościach odpowiadającym składom eutektyk. Temperatury ich topnienia wynoszą około 930K. W stopach tych rozpuszcza się od 55–65% LnCl₃ [Kowalczyk, Mazanek]. Ze względu na duży potencjał elektroujemny metali ziem rzadkich elektrolit nie może zawierać metali szlachetniejszych od pierwiastków ziem rzadkich, ponieważ współdzieląby się równocześnie z lantanowcami na katodzie. Obecność stopionych chlorków zapewnia nie tylko niską temperaturę topnienia, ale także wzrost przewodnictwa elektrycznego stosowanego elektrolitu. Postuluje się dokładne przeprowadzenie odwodnienia chlorków metali ziem rzadkich, gdyż obecność pary wodnej sprzyja przebiegowi hydrolizy:



Powstające tlenki metali ziem rzadkich obniżają wydajność prądową oraz lepkość elektrolitu. Ponadto tlenki tych metali powodują wzrost zużycia anody grafitowej zgodnie z równaniem:



Procesy elektrodowe przebiegające na katodzie zależą w sposób istotny od stężenia jonów, jak i gęstości prądowej. Zarówno wydajność prądowa jak i zużycie energii na jednostkę produktu zależy od wielu czynników:

- katodowej i anodowej gęstości prądu,
- rodzaju i składu chemicznego stosowanego elektrolitu,
- temperatury elektrolizy,
- rodzaju i zawartości zanieczyszczeń, np. zawartości tlenochlorków, wody itp.,
- konstrukcji elektrolizera, itd.

W elektrolizerach stosowanych do roku 1960 osiągnięto wydajności prądowe zaledwie w granicach 35–45%. W elektrolizerach nowej generacji

uzyskuje się wydajności od 50 do 80%. Wzrost katodowej gęstości prądowej prowadzi do wzrostu wydajności prądowej. Jednakże po przekroczeniu pewnej wartości katodowej gęstości prądu obserwuje się spadek wydajności prądowej wywołany wzrostem udziału polaryzacji stężeniowej. W tym przypadku sumaryczna szybkość procesu katodowego jest limitowana transportem kationów do powierzchni katody. Zarówno rozpuszczalność wydzielanych metali na katodzie, jak i ich rozpuszczalność w chlorkach wchodzących w skład elektrolitu są przyczyną tworzenia się tzw. mgły metalicznej. Stosowanie wirującej elektrody wpływa korzystnie nie tylko na transport kationów, ale także na stosowanie wyższych gęstości prądowych i eliminacji przebiegu reakcji niepożądanych. Również istotna dla procesu otrzymywania metali ziem rzadkich jest anodowa gęstość prądu, ponieważ wzrost jej wartości sprzyja powstawaniu efektu anodowego. Zjawisko efektu anodowego jest odpowiedzialne za zwiększenie zużycia energii i niepożądane przegrzanie elektrolitu.

Na ogół o wyborze układu chlorków do sprowadzenia elektrolitu decyduje jego lepkość i wydajność prądowa. Przykładowo mieszanina eutektyczna LiCl-KCl cechuje się niższą lepkością niż mieszanina NaCl-KCl w tej samej temperaturze.

Przepływ prądu pomiędzy elektrodami utrzymuje elektrolit w stanie ciekłym. Elektrolizę prowadzi się w temperaturze 1070–1170K. Wzrost temperatury elektrolizy prowadzi do powiększenia strat metalu wynikających z tworzenia się wspomnianej powyżej „mgły metalicznej”.

Przeglądu rozwiązań konstrukcyjnych elektrolizerów dokonano między innymi w pracach [Morrice, et. al., Charewicz].

Wyłożenie wanien elektrolitycznych stanowi ceramika ognioodporna. Katody są żelazne bądź katody wolframowe, a anody grafitowe. Napięcie robocze na elektrolizerze wynosi zazwyczaj 10–15V, a obciążenie prądowe dochodzi nawet do 50 000A. Mieszmetal okresowo odprowadzany jest z elektrolizera dzwonem próżniowym, ogrzewanym wstępnie do temperatury około 770K [Kowalczyk, Mazanek]. Na rysunku 1 podano schemat ideowy otrzymywania miszmetalów według metody Politechniki Wrocławskiej. Preferuje się, aby sole po procesie elektrolizy, które zostały podkoncentrowane w samar i cięższe metale ziem rzadkich, wykorzystać w do ich pozyskiwania w postaci wodorotlenków (rys.2).

W pracy [Charewicz] przedstawiono metody otrzymywania stopów lekkich metali ziem rzadkich z żelazem, glinem, magnezem itp.

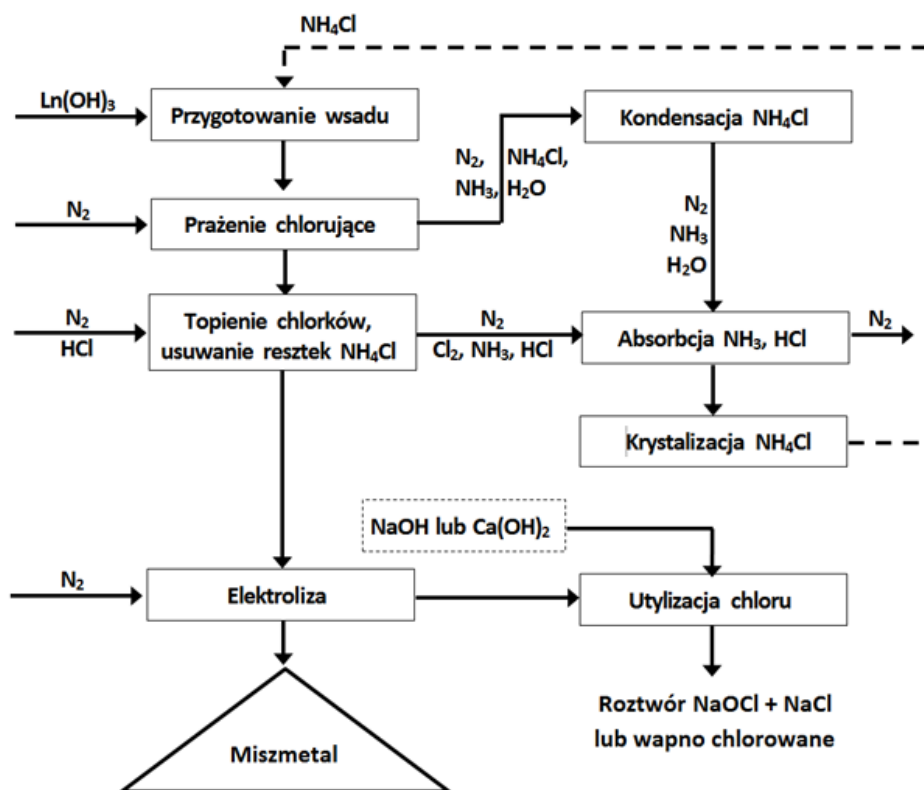


Fig. 1. Scheme of mischmetal obtaining – method of Wrocław Pilitechnic

Rys. 1. Schemat ideowy otrzymywania miszmetalalu według metody Politechniki Wrocławskiej (Charewicz, 1990)

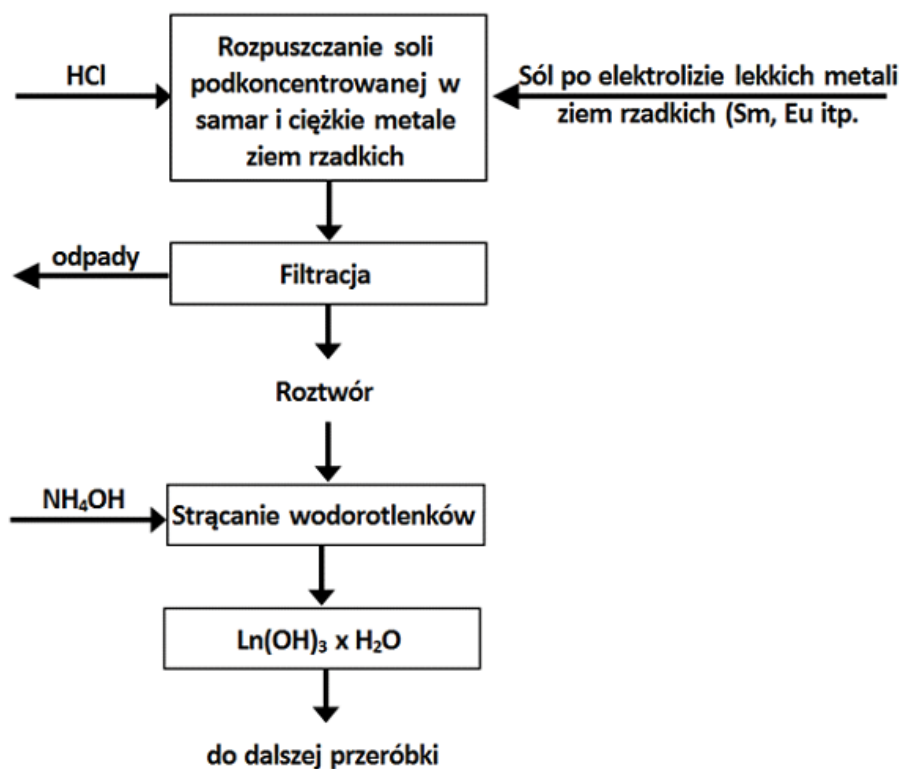


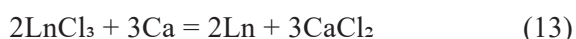
Fig. 2. Scheme of several REE recovery (Sm, Eu, Yb, etc)

Rys. 2. Schemat ideowy odzysku niektórych metali ziem rzadkich (Sm, Eu, Yb, itp.)
(Opracowanie własne na podstawie: Charewicz, 1990 oraz Morrice i Knickerbocker, 1961)

W tym przypadku do wytwarzania europu i iterbu stosuje się elektrolizę wodnych roztworów tych metali na katodach rtęciowych lub redukcję w roztworach wodnych, stosując amalgamat cynku lub magnezu [Kolditz].

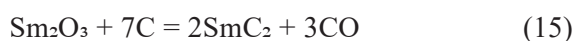
Metody metalotermiczne otrzymywania metali ziem rzadkich

Powszechnie stosowanymi metodami wytwarzania metali ziem rzadkich są elektroliza chlorków ziem rzadkich oraz metalotermia. Procesy metalotermiczne polegają na redukcji chlorków i fluorków metali ziem rzadkich metalami cechującymi się silnymi właściwościami redukcyjnymi. Zazwyczaj w roli reduktora stosuje się takie metale, jak sód, glin, magnez, wapń, lit itp. Szczególnie przydatnym reduktorem zarówno tlenków, jak i chlorków i fluorków jest wapń (kalcjometria). Poniżej przedstawiono reakcje opisujące redukcję pierwiastków ziem rzadkich wapniem:



Wyjątek stanowią samar, europ i iterb, które w trakcie redukcji przechodzą do niższych chlorków i fluorków tych metali.

Samar, europ i ter i tul cechują się stosunkowo niską temperaturą wrzenia i zazwyczaj otrzymuje się na drodze karbotermicznej lub lantanotermicznej. Przebieg procesu opisują następujące reakcje:



Reakcje te przebiegają w wysokich temperaturach odpowiednio w temperaturze ok. 1600°C i 1890°C.

Metoda karbotermiczna jest szczególnie przydatna do otrzymywania takich metali, jak: Sm, Eu, Yb i Tm. Powyższą metodą lansuje się do otrzymywania takich metali, jak: Nd, Dy, Ho i Er.

Ponadto samar, europ i iterb otrzymuje się w postaci metalicznej poprzez redukcję ich tlenków lantanem z jednoczesnym oddestylowaniem produktu [Kowalczyk, Mazanek]. Proces ten można opisać równaniem sumarycznym:



Dla samaru proces wydzielania przebiega praktycznie zgodnie ze stechiometrią powyższej reakcji. Wydajność procesu otrzymywania pozostałych metali jest niższa w stosunku do wytwarzania samaru, a proces czasochłonny [Charewicz]. Ze względu na duży koszt reduktora metodę tą preferuje się tylko dla niektórych metali ziem rzadkich. W praktyce można stosować także inne reduktory. Liczne przykłady można znaleźć w pracy [Charewicz].

Przykładowo czysty skand metaliczny wytwarza się poprzez elektrolizę stopionego bezwodnego chloru ScCl_3 bądź poprzez redukcję bezwodnych chloru lub fluorku metalicznym sodem, magnezem lub wapniem. Zazwyczaj skand pochodzący z elektrolizy zanieczyszczony jest litem i potasem. Wydzielany skand na katodzie cynkowej poddawany jest destylacji próżniowej w celu usunięcia cynku [Kolditz]. Surowy skand oczyszcza się przez ponowną destylację próżniową. Na ogół otrzymywanie skandu na drodze metalotermicznej prowadzi się w obecności argonu, jako atmosfery ochronnej.

Z innych metod pozyskiwania metali ziem rzadkich należy wymienić odzysk neodymu ze złomu magnezów $\text{Fe}_{14}\text{Nd}_2\text{B}$. Metoda ta obejmuje takie procesy i operacje jednostkowe, jak: ekstrakcja neodymu ciekłym magnezem w temperaturze około 1100K, rozdział faz tj. filtracja ciekłego roztworu Nd-Mg od stałego roztworu Fe-B i ostatni etap to rozdział neodymu od magnezu pod obniżonym ciśnieniem. zaletami takiego rozwiązania jest wysoki stopień odzysku neodymu, duża jego czystość, odzysk magnezu i możliwość jego ponownego wykorzystania itp. [Kucharski].

Podsumowanie

Z analizy danych dotyczących otrzymywania miszmetalów i innych poszczególnych metali ziem rzadkich wynika, że dobór metod zależy od właściwości fizycznych (temperatur topnienia i wrzenia metali) metali ziem rzadkich. W przypadku miszmetalów i innych metali ziem rzadkich grupy cerowej preferuje się elektrolizę stopionych soli chlorkowych. W przypadku wytwarzania takich metali, jak neodym, samar, gadolin, dysproz i iterb na drodze elektrolizy stopionych soli chlorkowych jest mało przydatna ze względu na straty tych metali, spowodowane wzrostem lotności oraz reaktywnością składników elektrolitu z wydzielanym metalem na katodzie. Rozwiązaniem wpływającym na poprawę efektywności procesu wydzielania miszmetalów i wybranych metali ziem rzadkich jest elektroliza ich

tlenków rozpuszczanych w stopionych układach fluorkowych.

Postęp w technologii otrzymywania miszmetalów i innych metali ziem rzadkich sprowadza się do opracowania nowych rozwiązań konstrukcyjnych elektrolizerów umożliwiających stosowanie dużych gęstości prądowych i zapewniających duże wydajności prądowe i niskie zużycie energii na jednostkę produktu.

Metale ziem rzadkich o temperaturach topnienia powyżej 1670K otrzymuje się na drodze redukcji stopionych halogenków lub tlenków, metalami cechującymi się dużym powinowactwem do tlenu.

Istotnym problemem w technologii otrzymywania metali ziem rzadkich jest również dobór tworzyw konstrukcyjnych zarówno dla elektrolizerów, jak i reaktorów.

Literatura – References

1. BAJMAKOV J.,V., *Metalurgija redkich metallow*, Leningrad 1969.
2. Bilans Gospodarki Surowcami Mineralnymi Polski i Świata 2013, Instytut Gospodarki Surowcami Mineralnymi i Energią PAN, Państwowy Instytut Geologiczny, Państwowy Instytut Badawczy, Warszawa 2015.
3. CHAREWICZ W., *Pierwiastki ziem rzadkich, surowce, technologie, zastosowania*. Warszawa: WNT, 1990.
4. CHOLEWA M., JAROSIŃSKI A., KULCZYCKA J., “Możliwości pozyskiwania surowców nieenergetycznych z elektroodpadów w Polsce.” Kraków: Wyd. AGH, 2013.
5. Critical Raw Materials for the EU Report of the Adhoc Working Group on defining critical raw materials, 2010.
6. JAROSIŃSKI A., MAZANEK CZ., “Otrzymywanie fluorkowych koncentratów ziem rzadkich w procesie utylizacji fosfogipsu poapatytowego.” *Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii* 26(1992).
7. JAROSIŃSKI A., “Możliwości pozyskiwania metali ziem rzadkich w Polsce.” *Z. Naukowe Instytutu Gospodarki Surowcami Mineralnymi i Energią PAN* (w druku).
8. KOLDITZ L., *Chemia nieorganiczna Cz. 2*, Warszawa: PWN, 1994.
9. Komunikat Komisji do Parlamentu Europejskiego, Rady Europejskiego Komitetu Ekonomiczno-Społecznego i Komitetu Regionów w sprawie przeglądu wykazu surowców krytycznych dla UE i wdrażania inicjatywy na rzecz surowców. Komisja Europejska, Bruksela , 26 maja 2014 r., COM (2014) 297.
10. KOWALCZYK J., MAZANEK CZ., *Metale ziem rzadkich i ich związki*. Warszawa: WNT, 1989.
11. KUCHARSKI M., *Recykling metali nieżelaznych*, Kraków: Wydawnictwo AGH, 2010.
12. MORRICE E., KNICKERBOCKER R.,C. *Rare-earth electrolytic metals*. in: Spedding F.H., Daane A.H., *The rare earth*, New York: Wiley 1961.
13. WITKOWSKA-KITA B., *Monografia. Surowce krytyczne i strategiczne w Polsce*, Warszawa: Wydawca Instytut Mechanizacji Budownictwa i Górnictwa Skalnego, 2015.

Selected Issues of Mischmetal and Other Rare Earth Metal Obtaining

Rare earth metals forming the group of lanthanides as well as scandium, yttrium, lanthanum and usually they are referred to in brief REE (Rare Earth Metals). As a critical to the EU economy, 20 raw mineral of major economic importance were discriminated, therein RRE. The elements limit the development of modern advanced technologies. The choice of rational process for the preparation of rare earth elements is related to their physical and chemical properties. The present article was devoted some technologies for mischmetal obtaining and other rare earth metals. There have been presented trends in progress in technologies of mischmetal and other REE obtaining.

Słowa kluczowe: pierwiastki ziem rzadkich, miszmetal, odzysk, produkcja