

Laval University

From the Selected Works of Fathi Habashi

February 24, 2010

Phosphate Industry and the Radon Problem

Fathi Habashi



Available at: https://works.bepress.com/fathi_habashi/94/



مجموعه مقالات

نخستین همایش

رادون

خطرات زیست محیطی و کاربرد آن در علوم مختلف



۵ و ۶ اسفند ۱۳۸۸

دانشگاه پیام نور خراسان رضوی



صنعت فسفات و مشکل رادون

پروفسور فتحی حبشی

بخش مهندسی معدن، متالورژی و مواد دانشگاه لaval، کبک، کانادا.

Fathi.Habashi@arul.ulaval.ca

ترجمه توسط علی انتظاری *

دانشگاه شهید باهنر کرمان، دانشکده صنعتی و معدنی زرند، بخش مهندسی معدن.

Alen.9185@gmail.com

چکیده

مشکل رادون تولیدی در طی عمل آوری سنگ فسفات به وسیله اسید سولفوریک برای تولید کود را می توان با استفاده از اسید نیتریک حل نمود. در این حالت رادیوم که منبع رادون است، وارد محلول شده و می توان با روشی کنترل شده آن را ترسیب داده و به صورتی ایمن خارج نمود. پیشنهاداتی چند نیز مطرح شده است.

واژگان کلیدی

سنگ فسفات، اورانیوم، رادون، اسید سولفوریک، اسید نیتریک.

PHOSPHATE INDUSTRY AND THE RADON PROBLEM

Fathi Habashi

Department of Mining, Metallurgical & Materials Engineering

Laval University, Quebec City, Canada G1V 0A6

E-mail: Fathi.Habashi@arul.ulaval.ca

Translated by Ali Entezari*

Department of Mining Engineering, Mining and Industry Collage of Zarand

Shahid Bahonar University of Kerman

E-mail: Alen.9185@gmail.com

Abstract

The problem of radon generated during the treatment of phosphate rock by sulfuric acid to produce fertilizers can be solved by using nitric acid. In this case radium, which is the source of radon, goes into solution and can be precipitated by a controlled method and safely disposed of. A variety of options are discussed.

مقدمه

سنگ فسفات منبع اصلی فسفر در طبیعت است و عمدتاً به شکل هیدروکسی، $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ ، فلوئورآپاتیت، $Ca_{10}(PO_4)_6F_2$ یا مخلوطی از هر دو دیده می شود. سالانه حدود ۱۰۰ میلیون تن سنگ مورد عمل آوری قرار می گیرد که عمده ی آن برای تولید کودها و قسمت کوچکی از آن برای صنایع غذایی و پاک کننده ها به کار برده می شود. سنگ فسفات به دو نوع است [۱-۲]:

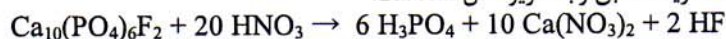
■ رسوبی. حدود ۹۰٪ منابع دنیا را در بر می گیرد و وجه مشخصه ی آن حضور ۱۰۰ppm اورانیوم و مقدار اندکی از دیگر خاک های نادر است. مثال هایی از این نوع را می توان در فلوریدا، شمال آفریقا و خاورمیانه یافت.

■ آذرین. ۱۰٪ باقی مانده منابع دنیا از این نوع اند و حاوی ۱ تا ۲٪ خاک های نادر و مقدار قابل چشم پوشی اورانیوم اند. این نوع را می توان در کولای پنسیلوانیا و استان میناس گریاس برزیل یافت. در حال حاضر، صنعت کود فسفات عمدتاً بر پایه استفاده از اسید سولفوریک است. سنگ با اسید سولفوریک واکنش می دهد تا اسید فسفریک و ژئپس تولید و سپس ژئپس فیلتر و حذف می شود. مشکلات این تکنولوژی به شرح زیر اند:

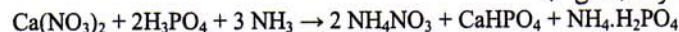


- تولید مقادیر زیاد ژئوپس رادیواکتیو که بیانگر مشکلات زیست محیطی و دفع آن است. در حالی که اورانیوم موجود در سنگ به محلول اسید فسفریک وارد می‌شود، رادیوم در ژئوپس رسوب کرده و آن را رادیواکتیو می‌سازد. رادیواکتیویته ژئوپس باعث محتوای رادیوم آن است که واپاشی نموده و گاز رادیواکتیو رادون را تولید می‌کند که خود با واپاشی مجدد پولونیوم رادیواکتیو جامد را می‌سازد (شکل ۱).
- استفاده از رآکتورهای گران برای اسیدی کردن، که نیازمند جایگزینی مداوم تیغه‌های همزن خورده شده است.

- مشکل کار با حجم زیاد مواد و هدررفت مقداری از P_2O_5 با ارزش در مدار. در برخی کشورهای اروپایی مثل نروژ و آلمان این مشکلات با استفاده از اسید نیتریک برای تولید اسید فسفریک، طبق رابطه زیر، حل شده است:

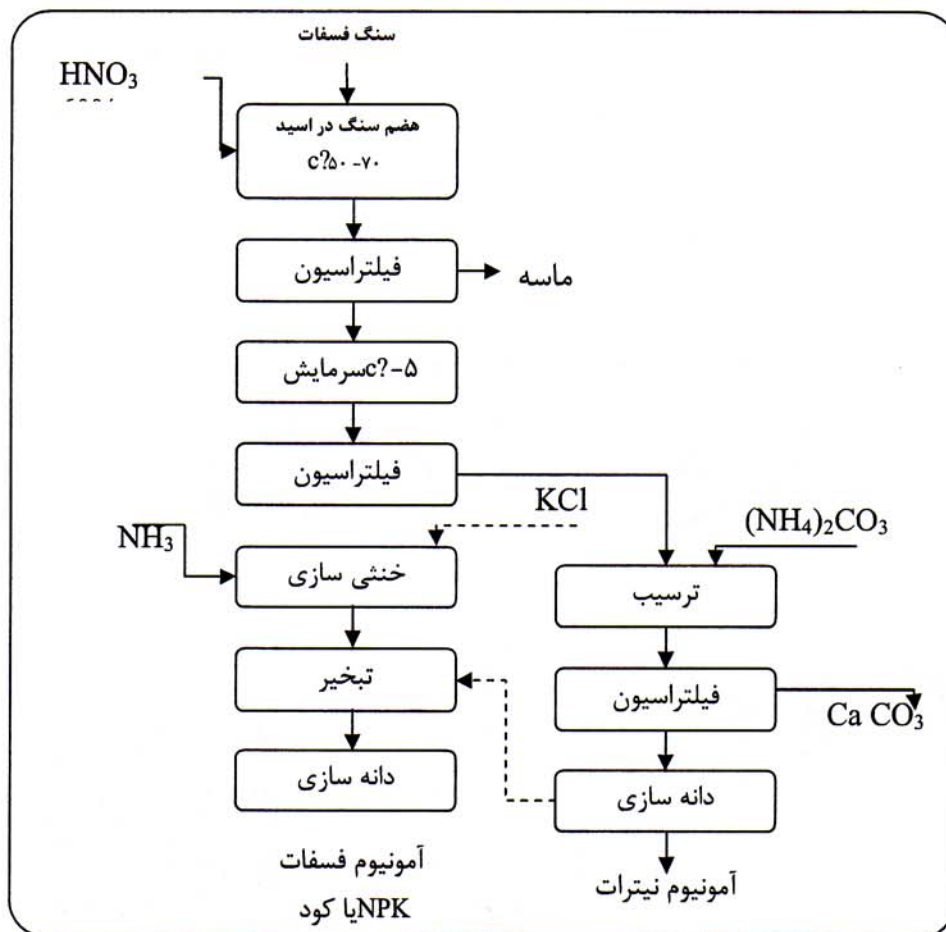


پس از تبلور بخشی از نیترات کلسیم محلول با آمونیاک وارد عمل شده کود فسفات آمونیوم تولید می‌گردد (شکل ۲):



type of radiation	nuclide	half-life
α	uranium—238	4.5×10^9 years
	thorium—234	24.5 days
β	protactinium—234	1.14 minutes
β	uranium—234	2.33×10^5 years
	thorium—230	8.3×10^4 years
α	radium—226	1590 years
α	radon—222	3.825 days
α	polonium—218	3.05 minutes
α	lead—214	26.8 minutes
β	bismuth—214	19.7 minutes
β	polonium—214	1.5×10^{-4} seconds
α	lead—210	22 years
β	bismuth—210	5 days
β	polonium—210	140 days
α	lead—206	stable

شکل ۱ - سری واپاشی اورانیوم.



شکل ۲- فرآیند اسیدنیتریک برای عمل آوری سنگ فسفات.



تحت شرایط ملایم لیچینگ مورد استفاده در این فرآیند، HF موجود در محلول با سیلیکا واکنش می دهد و اسید فلتوروسیلیسیک تولید می گردد:

$$6\text{HF} + \text{SiO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{SiF}_6 + 2\text{H}_2\text{O}$$

که می توان آن را از محلول بوسیله نیترات سدیم رسوب داد تا هگزا فلئوروسیلیکات سدیم شکل گیرد [۴]:

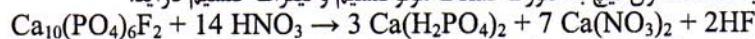
$$\text{H}_2\text{SiF}_6 + 2\text{Na}^+ \rightarrow \text{Na}_2\text{SiF}_6 + 2\text{H}^+$$


شکل ۴ - کارخانه کود نیتروفسفات نروسک-هایدرو در نروژ.

با اعمال تکنیک های هیدرومتالورژیکی برای فرآوری فسفات می توان این تکنولوژی را بهبود بخشید. برای مثال، با استفاده از لیچینگ درجا، لیچینگ توده ای و وت لیچینگ می توان مشکل راکتور را حل نمود؛ اما در این حالت بایستی از اسید نیتریک به جای اسید سولفوریک استفاده گردد [۵-۸]. اسید نیتریک خیلی



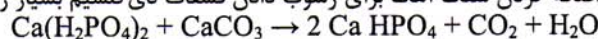
گرانتر است اما مشکلات دفع ناشی از تولید ژئوپس را رفع می‌کند. غلظت اسید می‌بایست HNO_3 ۲۰٪ باشد تا محلول لیچ به صورت فسفات مونوکلسیم و نیترات کلسیم درآید:



رادیوم را می‌توان قبل از هرگونه عملیات دیگری از محلول خارج ساخت [۹]. محلول لیچ فسفات مونوکلسیم را می‌توان با روش‌های گوناگونی مورد فرآوری قرار دارد تا محصولی حاوی ۴۰٪ P_2O_5 تولید شود که نامحلول در آب و قابل حل در اسید سیتریک است.

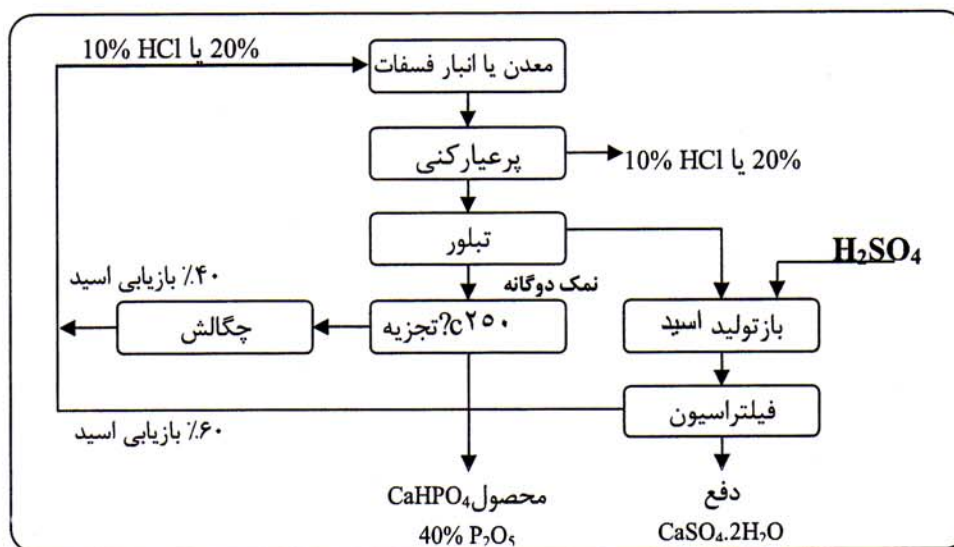
تبخیر و تجزیه جهت تولید فسفات دی‌کلسیم پیشنهاد شده که در مقالات پیشین نیز بیان گردیده است (شکل ۵).

اضافه کردن سنگ آهک برای رسوب دادن فسفات دی‌کلسیم بسیار ریزدانه (شکل ۶).

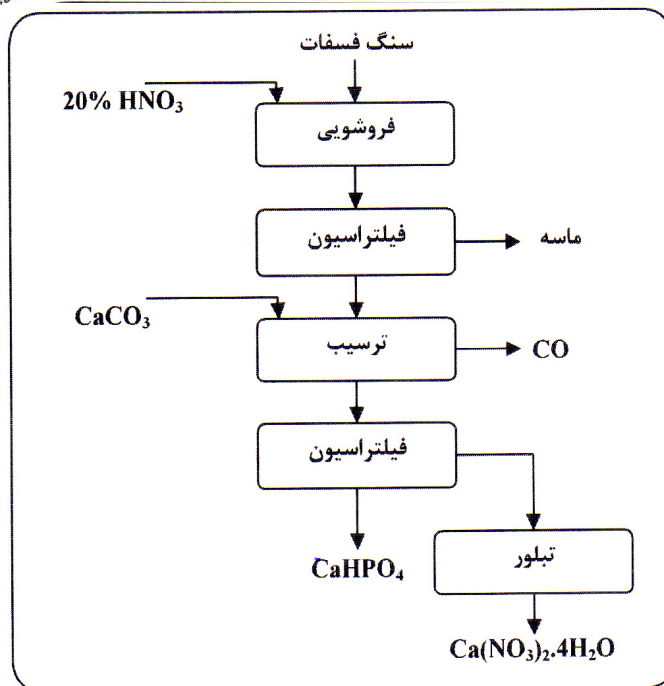


با تبخیر تحت خلاء دوغاب، بجای فیلترکردن فسفات دی‌کلسیم در فرآیند قبلی، مخلوط فسفات دی‌کلسیم و کود نیترات کلسیم بدست می‌آید. در این تکنولوژی اسید نیتریک کمتری در مقایسه با فرآیند نیتروفسفات مصرف می‌شود.

فسفات دی‌کلسیم تولیدی در طی این فرآیندها، کودی عالی و مقوی است که می‌توان آن را با دیگر کودهای نیتروژن‌دار مخلوط نمود. همچنین می‌توان از آن به عنوان غذای حیوانات هم استفاده کرد.



شکل ۵ - تولید فسفات دی‌کلسیم از تبخیر محلول فسفات مونوکلسیم.



شکل ۶ - تولید فسفات دی کلسیم با استفاده از تکنیک‌های هیدرومتالورژیکی.

منابع

1. F. Habashi, "The Radioactivity in Phosphate Rock," Econ. Geol. 61, 402-405 (1966).
2. F. Habashi, "The Recovery of Uranium from Phosphate Rock. Progress and Problems," Proceedings Intern. Congress on Phosphorus Compounds, pp. 629-660, Institut mondial du phosphate, Paris, 1980 (Publ. 1981).
3. F. Habashi, "Trends in Fertilizer Technology and Its Impact on the Environment", Materials & Society 9 (3), 393-409 (1985)
4. F. Habashi and F.T. Awadalla, "The Removal of Fluorine from Wet Process Phosphoric Acid", Separation Sci. & Tech. 18 (5), 485-491 (1983)
5. F. Habashi and F.T. Awadalla, "In-situ and Dump Leaching of Phosphate Rock", I & EC Research 27, 2165-69 (1988)
6. F. Habashi, "In-situ and Dump Leaching Technology: Application to Phosphate Rock", Fertilizer Research 18, 275-279 (1989)
7. F. Habashi, "In-situ, Dump, and Vat Leaching of Phosphate Rock", pp. 513-517 in Process Intensification Symposium, editors: C.A. Pickles et al., Canadian Institute of Mining, Metallurgy, and Petroleum, Montreal 1996
8. F. Habashi, "Phosphate Fertilizer Industry Processing Technology," Ind. Minerals 318, 65-69 (1994).
9. F. T. Awadalla, F. Habashi, "The Removal of Radium during the Production of Nitrophosphate Fertilizer," Radiochimica Acta 38, 207-210 (1985).

PHOSPHATE INDUSTRY AND THE RADON PROBLEM

Fathi Habashi

Department of Mining, Metallurgical & Materials Engineering
Laval University, Quebec City, Canada G1V 0A6
e-mail: Fathi.Habashi@arul.ulaval.ca

ABSTRACT

The problem of radon generated during the treatment of phosphate rock by sulphuric acid to produce fertilizers can be solved by using nitric acid. In this case radium, which is the source of radon, goes into solution and can be precipitated by a controlled method and safely disposed of. A variety of options are discussed.

INTRODUCTION

Phosphate rock is the major source of phosphorus in nature. It exists mainly in the form of hydroxy and fluorapatite, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ and $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ respectively, or a mixture of both. About 100 million tonnes of rock is treated annually mainly for the production of fertilizers and a minor amount is used in the detergent and food industries. Phosphate rock is of two types [1,2]:

- *Sedimentary.* This represents about 90% of the world reserves and is characterized by containing about 100 ppm uranium and minor amounts of rare earths. An example of this type is in Florida, North Africa, and the Middle East.
- *Igneous.* This represents the remaining 10% the world reserves and is characterized by containing about 1 to 2% rare earths and negligible amounts of uranium. An example of this type is in the Kola Peninsula and in Minas Gerais Province in Brazil.

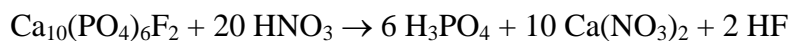
The phosphate fertilizer industry is at present based mainly on the use of sulfuric acid. The rock is reacted with sulfuric acid to produce phosphoric acid and gypsum which is filtered off and discarded. The problems of this technology are the following:

- Generation of large amounts of radioactive gypsum that represents a disposal and environmental problems. While uranium in the rock goes into solution with phosphoric acid, radium precipitates and contaminates the gypsum rendering it radioactive. The radioactivity of gypsum is due to its radium content which disintegrates to produce radioactive radon gas which in turn disintegrates to deposit radioactive polonium (Figure 1).
- The use of expensive reactors for acidification that necessitates the frequent replacing the damaged agitators.
- Extensive material handling problems and large losses of P_2O_5 values in the circuit.

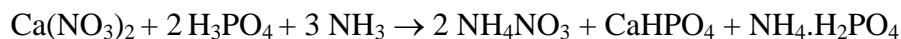
In some European countries, for example in Norway and in Germany, these problems have been solved by using nitric acid to produce phosphoric acid according to [3]:

type of radiation	nuclide	half-life
	uranium—238	4.5×10^9 years
α	↓	
	thorium—234	24.5 days
β	↓	
	protactinium—234	1.14 minutes
β	↓	
	uranium—234	2.33×10^5 years
α	↓	
	thorium—230	8.3×10^4 years
α	↓	
	radium—226	1590 years
α	↓	
	radon—222	3.825 days
α	↓	
	polonium—218	3.05 minutes
α	↓	
	lead—214	26.8 minutes
β	↓	
	bismuth—214	19.7 minutes
β	↓	
	polonium—214	1.5×10^{-4} seconds
α	↓	
	lead—210	22 years
β	↓	
	bismuth—210	5 days
β	↓	
	polonium—210	140 days
α	↓	
	lead—206	stable

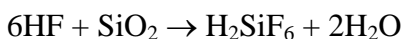
Figure 1- Decay series of uranium to produce radioactive radon gas



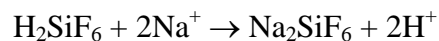
After crystallizing a portion of calcium nitrate the solution is treated with ammonia to produce ammonium phosphate fertilizer (Figures 2-4):



Under the mild leaching conditions used in this process, HF in solution reacts with silica to form fluosilicic acid:



which can be recovered from the leach solution by precipitation with sodium nitrate to form sodium hexafluorosilicate [4]:



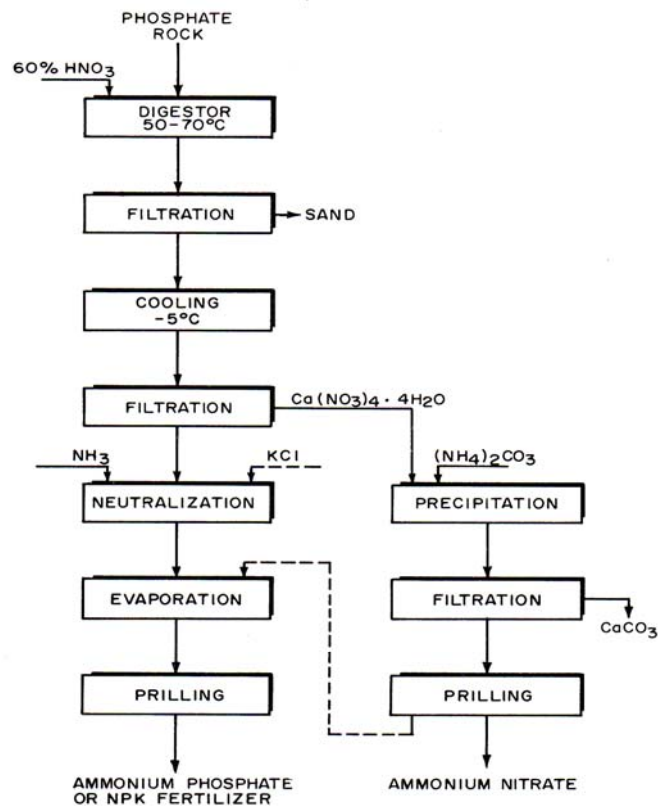


Figure 2 - Nitric acid process for treating phosphate rock

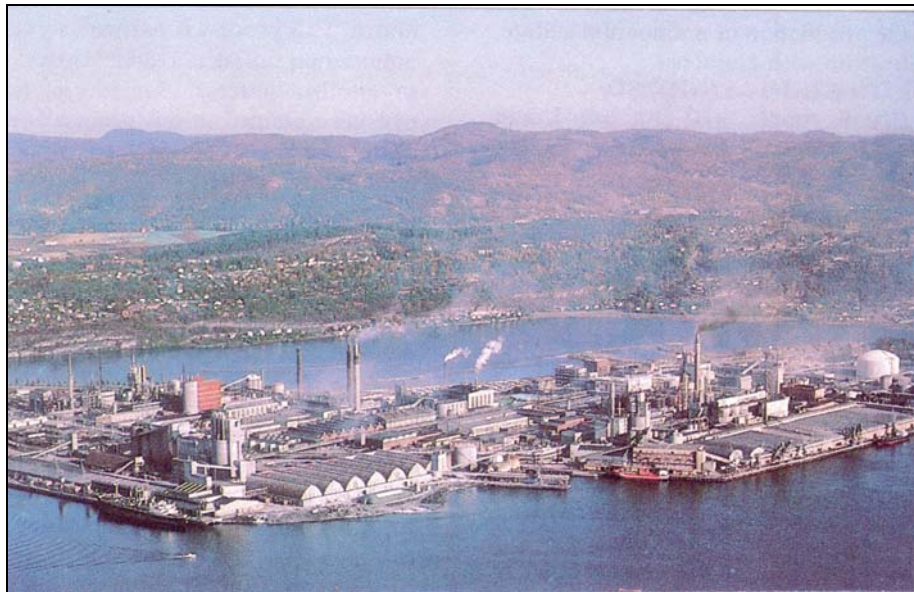


Figure 3 - General view of NorskHydro chemical complex at Persgrunn near Oslo in Norway

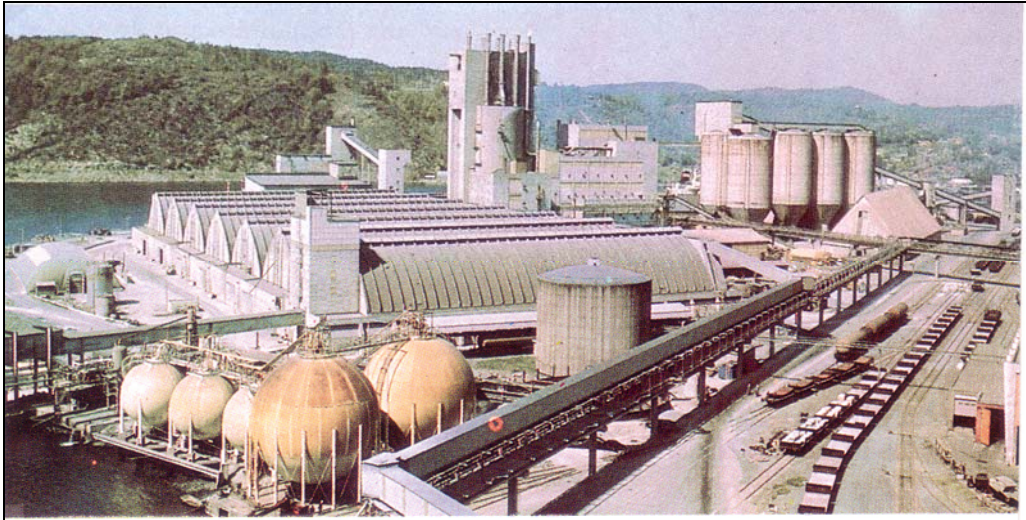
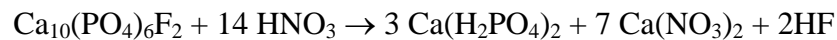


Figure 4 - Nitrophosphate fertilizer plant of NorskHydro at Persgrunn in Norway

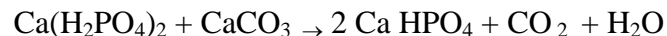
Applying hydrometallurgical techniques to phosphate processing could improve this technology. For example, using in situ, heap, or vat leaching solves the problem of the reactor, but nitric acid must be used in this case instead of sulfuric [5-8]. It is more expensive but this solves the disposal problem due to gypsum. The acid concentration must be 20% HNO_3 so that the leach solution is monocalcium phosphate and calcium nitrate:



Radium can be removed from the solution before any further treatment [9]. The leach solution of monocalcium phosphate may be treated in a variety of ways to produce a product containing 40% P_2O_5 which is insoluble in water but soluble in citric acid:

[1] Evaporation and decomposition to yield dicalcium phosphate as suggested in the previous publications (Figure 5).

[2] Addition of limestone to precipitate finely divided dicalcium phosphate (Figure 6):



[3] Instead of filtering off the dicalcium phosphate in the previous process, the slurry is evaporated under vacuum to produce dicalcium phosphate - calcium nitrate fertilizer mixture.

In this technology, less nitric acid is used as compared with the nitrophosphate process.

Dicalcium phosphate produced by these processes is an excellent fertilizer. It is neutral and can be mixed with other nitrogen containing fertilizers. It can also be used as animal feed.

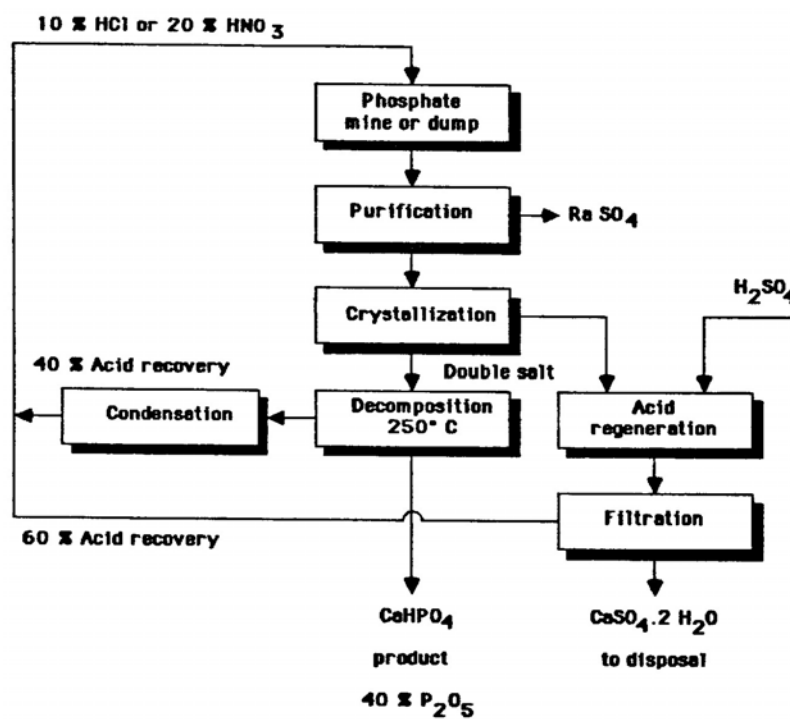


Figure 5 - Dicalcium phosphate produced by evaporating monocalcium phosphate solution

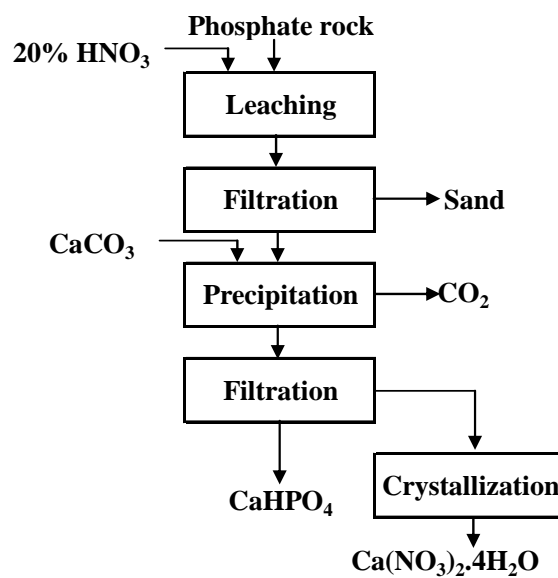


Figure 6 - Production of dicalcium phosphate by hydrometallurgical technique

References

1. F. Habashi, "The Radioactivity in Phosphate Rock," *Econ. Geol.* **61**, 402–405 (1966).

2. F. Habashi, "The Recovery of Uranium from Phosphate Rock. Progress and Problems," *Proceedings Intern. Congress on Phosphorus Compounds*, pp. 629–660, Institut mondial du phosphate, Paris, 1980 (Publ. 1981).
3. F. Habashi, "Trends in Fertilizer Technology and Its Impact on the Environment", *Materials & Society* **9** (3), 393-409 (1985)
4. F. Habashi and F.T. Awadalla, "The Removal of Fluorine from Wet Process Phosphoric Acid", *Separation Sci. & Tech.* **18** (5), 485-491 (1983)
5. F. Habashi and F.T. Awadalla, "In-situ and Dump Leaching of Phosphate Rock", *I & EC Research* **27**, 2165-69 (1988)
6. F. Habashi, "In-situ and Dump Leaching Technology: Application to Phosphate Rock", *Fertilizer Research* **18**, 275-279 (1989)
7. F. Habashi, "In-situ, Dump, and Vat Leaching of Phosphate Rock", pp. 513-517 in *Process Intensification Symposium*, editors: C.A. Pickles *et al.*, Canadian Institute of Mining, Metallurgy, and Petroleum, Montreal 1996
8. F. Habashi, "Phosphate Fertilizer Industry Processing Technology," *Ind. Minerals* **318**, 65–69 (1994).
9. F. T. Awadalla, F. Habashi, "The Removal of Radium during the Production of Nitrophosphate Fertilizer," *Radiochimica Acta* **38**, 207–210 (1985).

The collection papers of conference on

Radon

Environmental Hazards and
its Application to Different Sciences

February 24 - 25 , 2010



Payam-e-Nour University of Khorasan-e-Razavi



وزارت آموزش و تحقیقات
جمهوری اسلامی ایران



وزارت بهداشت و آموزش پزشکی
جمهوری اسلامی ایران



وزارت محیط زیست، شهرسازی و معماری
جمهوری اسلامی ایران

سازمان حفاظت محیط زیست
اداره کل حفاظت محیط زیست خراسان رضوی



سازمان زمین شناسی و
گسترش منابع معدنی کشور
Geological Survey of Iran
معاونت زمین شناسی ایران