

На правах рукописи

Олейник Иван Леонидович



**ПОВЫШЕНИЕ ГЛУБИНЫ ПЕРЕРАБОТКИ ФОСФАТНОГО
СЫРЬЯ С ПОПУТНЫМ ИЗВЛЕЧЕНИЕМ
РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ**

*Специальность 05.16.02 – Metallургия черных, цветных и
редких металлов*

**Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук**

Санкт-Петербург – 2021

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Санкт-Петербургский горный университет».

Научный руководитель:

доктор технических наук, доцент

Литвинова Татьяна Евгеньевна

Официальные оппоненты:

Тойка Александр Матвеевич

доктор химических наук, профессор, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет», кафедра химической термодинамики и кинетики, заведующий кафедрой;

Кириллов Евгений Владимирович

кандидат технических наук, федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», кафедра редких металлов и наноматериалов, доцент.

Ведущая организация - федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)», г. Санкт-Петербург.

Защита состоится 30 сентября 2021 г. в 15:00 на заседании диссертационного совета ГУ 212.224.03 Горного университета по адресу: 199106, г. Санкт-Петербург, 21-я линия, д.2, ауд. № 1163.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Горного университета и на сайте www.spmi.ru.

Автореферат разослан 30 июля 2021 г.

УЧЕННЫЙ СЕКРЕТАРЬ
диссертационного совета

БОДУЭН
Анна Ярославовна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования

В последние десятилетия редкоземельные металлы (РЗМ) стали одним из важнейших факторов научно-технического прогресса, и по мере развития новых отраслей производства и новой техники их роль возрастает. РЗМ обладают уникальными физическими и химическими свойствами, благодаря которым они находят применение практически во всех отраслях промышленности, в том числе в области такой динамично развивающейся отрасли, как водородная энергетика. Здесь редкоземельные металлы и их соединения играют решающую роль при производстве топливных водородных элементов, создании новых конструкционных материалов для транспортировки и хранения водорода, в технологиях получения «зелёного» и «голубого» водорода.

Несмотря на то, что Россия занимает второе место в мире по запасам редкоземельных металлов, индивидуальные РЗМ и их смеси для нужд Российского металлургического комплекса приобретаются у зарубежных производителей, крупнейшим из которых является Китай. Сложившаяся ситуация приводит к сырьевой зависимости от импортных производителей. Устойчивый рост потребности промышленности в металлических индивидуальных лантаноидах и иттрии, а также в их чистых соединениях, требует вовлечения в переработку нетрадиционного сырья, например, продуктов переработки фосфатного сырья – апатитов Кольского полуострова.

Основная часть территориально доступных запасов редкоземельных металлов (РЗМ), расположенных в регионах с развитой инфраструктурой, заключена в месторождениях, где они являются попутными компонентами. Например, в Мурманской области, в апатит-нефелиновых рудах месторождений Хибинской группы содержится более 40 % российских запасов РЗМ, которые в действующем цикле переработки остаются в отвалах фосфогипса. В соответствии с государственной программой РФ «Развитие промышленности и

повышение ее конкурентоспособности на период до 2030 года» разработка технологии извлечения, разделения и получения РЗМ, в том числе при переработке апатита и фосфогипса, являлась критически востребованной стратегической задачей. Большинство известных технических решений переработки фосфогипса с целью извлечения из него ценных компонентов заключаются в сернокислотной обработке фосфогипса и получению из раствора выщелачивания суммарного концентрата РЗМ. Предлагаемые способы не приводят к существенному сокращению количества отвалов. С другой стороны, известна способность редкоземельных элементов образовывать достаточно устойчивые растворимые карбонатных комплексы. Эта особенность может быть положена в основу разработки технического решения, направленного на попутное извлечение соединений РЗМ при комплексной переработке фосфогипса карбонатным способом.

Таким образом, разработка технических решений, направленных на сокращение отвалов фосфогипса и включающих попутное получение соединений редкоземельных металлов является актуальной задачей.

Степень разработанности темы исследования

Значительный вклад в решение вопроса извлечения и разделения РЗМ внесли Локшин Э.П., Тареева О.А., Мещеряков Ю.Г., Сизяков В.М., Касимов А.М., Леонова О.Е. и другие. При всех преимуществах традиционным способам переработки свойственны такие недостатки как дороговизна производства, низкие показатели разделения, экологическая опасность реагентов и высокие требования к исходному сырью.

Цель работы – разработка научно-обоснованных технических решений попутного извлечения редкоземельных металлов при карбонатной конверсии фосфогипса на мел и сульфаты щелочных металлов или аммония.

Идея работы:

Способность редкоземельных металлов к образованию растворимых карбонатных комплексов является основанием повышения комплексности конверсионной переработки фосфогипса на карбонат кальция и сульфат щелочного металла (аммония) за счёт попутного выделения соединений редкоземельных металлов.

Основные задачи исследований

- 1) анализ известных способов переработки фосфатного редкоземельного сырья;
- 2) анализ форм существования редкоземельных элементов в фосфатно-карбонатных средах;
- 3) получение термодинамических закономерностей образования карбонатных соединений при взаимодействии фосфатов иттрия и лантаноидов с карбонатами щелочных металлов/аммония;
- 4) экспериментальное исследование кинетических особенностей карбонатной конверсии фосфатов РЗМ;
- 5) формирование технических решений, направленных на разработку способа попутного извлечения соединений РЗМ при карбонатной конверсии фосфогипса.

Научная новизна

1. Показано, что растворение фосфатов лантаноидов с образованием комплексов состава LnCO_3^+ и $\text{Ln}(\text{CO}_3)_2^-$ является самопроизвольным (изменение энергии Гиббса от -116 до -330 кДж/моль) эндотермическим (изменение энтальпии от 1900 до 2040 кДж/моль) процессом.
2. Установлено, что лимитирующей стадией растворения фосфатов лантаноидов является внешняя диффузия, на что указывает увеличение степени извлечения в раствор при росте скорости конвекции подвижной фазы, протекание процесса растворения по формально первому порядку, значение эффективной энергии активации от 30 до 60 кДж/моль.
3. Фактором, ограничивающим растворимость фосфатов РЗМ в щелочных карбонатных средах, является образование

малорастворимых карбонатов и гидроксидов иттрия и лантаноидов. При проведении карбонизации фосфогипса при температуре от 60 до 80 °С, как это рекомендовано большинством технических решений по карбонатной конверсии фосфогипса, РЗМ остаются в составе фосфомела в форме карбонатов и гидроксидов.

4. При температуре более 90 °С преимущественно образуются карбонатные комплексы РЗМ, устойчивые при избыточном содержании карбонат-иона.

5. Растворение гидроксидов РЗМ с образованием карбонатных комплексов состава LnCO_3^+ и $\text{Ln}(\text{CO}_3)_2^-$ является самопроизвольным процессом (изменение энергии Гиббса от – 116 до –330 кДж/моль) при температуре не менее 100 °С.

6. Рассмотрение совокупности физико-химических особенностей поведения фосфатов РЗМ в карбонатных средах позволило сформировать техническое решение, направленное на попутное извлечение РЗМ при карбонатной конверсии фосфогипса, заключающееся в проведении карбонизации при температуре не менее 90 °С растворами карбонатов щелочных металлов или аммония.

Основные защищаемые положения

1. Образование растворимых карбонатных комплексов позволяет выполнять извлечение редкоземельных металлов при переработке фосфогипса на мел и сульфат аммония или щелочного металла на стадии карбонатного выщелачивания.

2. С целью расширения сырьевой базы РЗМ и снижения экологического ущерба сформировано техническое решение, обеспечивающее комплексную переработку фосфатных РЗМ-содержащих отходов с получением карбонатов лантаноидов и продукции, реализуемой на предприятиях химико-металлургического профиля.

Теоретическая и практическая значимость

1. Выполнена оценка традиционных рудных месторождений РЗМ и отвалов фосфогипса, как возможного техногенного источника РЗМ. Показано, что по показателю

массовой доли РЗМ в пересчёте на оксиды фосфогипс, получаемый при переработке апатитового и некоторых видов фосфоритового сырья можно рассматривать, как техногенный источник лантаноидов.

2. На основании анализа и обобщения литературных данных вычислены энергии Гиббса и выполнена оценка изменения энтальпии образования карбонатных комплексов иттрия и лантаноидов, что позволило провести предварительный расчёт условий проведения выщелачивания фосфогипса в щелочных карбонатных средах.

3. Проведены экспериментальные исследования поведения фосфатов РЗМ в карбонатных средах. Установлена практическая возможность перевода фосфатов РЗМ в раствор в форме карбонатных комплексов при проведении выщелачивания фосфогипса при температуре не менее 100 °С и избытке карбоната по сравнению с содержанием РЗМ.

4. Сформированы основные этапы комплексной переработки фосфогипса карбонатным способом с попутным получением соединений редкоземельных металлов, оборотом карбоната щелочного металла и получением продукции широкого спектра назначения: химически осаждённого карбоната кальция, востребованного в металлургии и отраслях химической технологии и сульфата щелочного металла, используемого в сельском хозяйстве, металлургии, химической технологии.

Методология и методы исследования

В работе были использованы экспериментальные и теоретические методы исследований, химические, физические и физико-химические методы изучения состава и свойств. Термодинамический анализ выполнен с использованием программного продукта Outotec HCS Chemistry. Состав сырья, реагентов и продуктов установлен инструментальными методами анализа, включая спектральный анализ в видимой и инфракрасной областях света, рентгено-флуоресцентный анализ.

Достоверность полученных результатов

Теоретические предположения, положенные в основу экспериментальных исследований, подтверждаются полученными опытными данными. Достоверность результатов, полученных при проведении лабораторных экспериментов, доказана их воспроизводимостью, повторяющейся тенденцией экспериментальных зависимостей, непротиворечивостью сведениям, описанным в литературе. Результаты исследований, являются оригинальными в силу крайне небольшого объёма информации о поведении фосфатов лантаноидов в карбонатных средах.

Апробация результатов

Основные положения и результаты диссертации представлены на конференциях:

1. *XVI International Forum-Contest of Students and Young Researchers «Topical Issues of Rational Use of Natural Resources», Saint-Petersburg, 2020. Topic of report: «Thermodynamic explanation of the carbonization process of rare-earth metal phosphates».*

16 Международная конкурс-конференция студентов и молодых ученых «Актуальные проблемы недропользования» г. Санкт-Петербург, 2020 г. Тема доклада: «Термодинамическое обоснование процесса карбонизации фосфатов редкоземельных металлов».

2. V Всероссийская студенческая конференция с международным участием, посвященной Международному году Периодической таблицы химических элементов. г. Санкт-Петербург, 2019 г. Тема доклада: «Исследование растворимости фосфата церия в карбонатах аммония и щелочных металлов».

3. *58 Konferencija Studenckich Kol Naukowych Pionu Gorniczego AGH, Krakow, 2017. Topic of report: «Methods of utilization of phosphogypse».*

58 Конференция студенческих научных ассоциаций горного дела, г. Краков, Польша, 2017 г. Тема доклада: «Способы утилизации фосфогипса».

Личный вклад автора состоит в анализе отечественных и зарубежных литературных источников, непосредственном участии в теоретических и экспериментальных исследованиях кинетики и термодинамики процесса карбонизации фосфатов редкоземельных металлов, обосновании направлений исследования, организации, проведении и обобщении результатов экспериментов, подготовке материалов к публикации и их апробация, разработке программы и методик исследовательских испытаний. Сформулированы цель, идея, задачи, основные защищаемые положения и выводы, сформировано техническое решение, обеспечивающее комплексную переработку фосфатных РЗМ-содержащих отходов с получением карбонатов лантаноидов и продукции общетехнического назначения.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 2 печатные работы, в том числе 2 в изданиях, индексируемых в базах данных Scopus и Web of Science, подана 1 заявка на патент.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из оглавления, введения, четырех глав с выводами по каждой из них, заключения, списка литературы, включающего 118 наименований, списка иллюстративного материала. Работа изложена на 112 страницах машинописного текста, содержит 45 рисунков и 25 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность работы, определены цель и решаемые задачи, сформулированы основные защищаемые положения, научная новизна и практическая значимость.

В первой главе выполнен анализ перспектив применения РЗМ в передовых отраслях промышленности; дана сравнительная характеристика традиционных рудных месторождений РЗМ и отвалов фосфогипса, как возможного техногенного источника РЗМ; рассмотрены известные способы переработки РЗМ-содержащего фосфатного сырья, в том числе фосфогипса.

Во второй главе описаны объекты исследований, методы проведения аналитических работ, методики исследовательских испытаний и теоретические представления, лежащие в основе физико-химического описания и анализа.

В третьей главе приводится анализ физико-химических показателей взаимодействия фосфатов лантаноидов с карбонатами щелочных металлов; выполнена термодинамическая оценка комплексообразования лантаноидов в карбонатных средах, получены кинетические показатели растворения фосфатов РЗМ в карбонатных средах.

В четвертой главе представлены последовательность операций попутного извлечения РЗМ при карбонатной конверсии фосфогипса, условия их проведения; приведена принципиальная схема карбонатной конверсии фосфогипса с получением основной продукции – карбонат кальция и сульфат щелочного металла (аммония) и попутной продукции – соединений редкоземельных металлов.

В заключении изложены основные научные и практические результаты работы.

Работа проведена при финансовой поддержке Российского научного фонда по Соглашению № 19-19-00377 от 22.04.2019 г. о предоставлении гранта на проведение фундаментальных научных исследований и поисковых научных исследований.

Основные результаты диссертации отражены в следующих защищаемых положениях.

1. Образование растворимых карбонатных комплексов позволяет выполнять попутное извлечение редкоземельных металлов в цикле конверсии фосфогипса на мел и сульфат аммония или щелочного металла.

На основании литературных данных о константах устойчивости карбонатных комплексов РЗМ состава LnCO_3^+ и $\text{Ln}(\text{CO}_3)_2^-$ вычислены энергии Гиббса образования карбонатных комплексов иттрия и лантаноидов. Энтропии указанных комплексов вычислены по уравнению Латимера-Пауэлла (1):

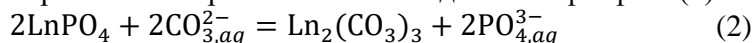
$$S = \frac{1,5R \cdot \ln M \cdot 1,17 \cdot 10^4 \cdot |z|}{(r + x)^2} + 155, \quad (1)$$

где M – молярная масса иона, г/моль; z – заряд иона; $(r + x)$ – радиус комплексного иона, вычисленный, как сумма термодинамических радиусов катиона РЗМ и карбонат-иона, пм.

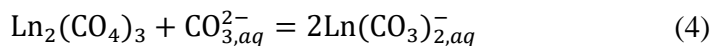
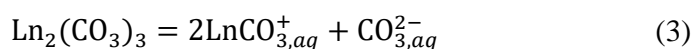
На основании соотношения $dG = dH - TS$ выполнена оценка энтальпии образования комплексных карбонатов РЗМ. Термодинамические показатели приведены в таблице 1.

Анализ термодинамических параметров карбонизации фосфатов лантаноидов показал, что возможно протекание процесса двумя путями.

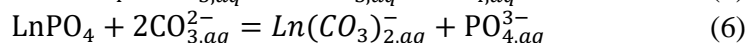
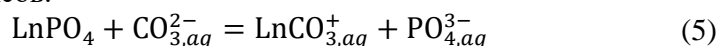
1) образование карбоната лантаноида из его фосфата (2)



и последующее его растворение с образованием моно- (3) и бикарбонатных (4) комплексов:



2) растворение фосфата лантаноида в среде карбоната щелочного металла с образованием моно- (5) и бикарбонатных (6) комплексов:



Все реакции протекают с уменьшением энергии Гиббса и сопровождаются эндотермическим эффектом. При температуре не более 50 °С преимущественно образуется карбонат лантаноида. Растворение фосфатов с образованием карбонатных комплексов преобладает при температуре, большей 50 °С (рисунок 1). Для элементов иттриевой группы степень извлечения в раствор больше, чем для РЗМ цериевой группы. Равновесное состояние достигается при продолжительности контакта фаз от 2 до 3 часов для РЗМ иттриевой группы и от 4 до 6 часов для лёгких лантаноидов.

Увеличение температуры приводит к росту извлечения в раствор лантаноидов (рисунок 2).

Для описания кинетики процесса была принята модель стационарной конвективной диффузии (модель эффективного диффузионного слоя). Полулогарифмические зависимости массы фосфата лантаноида от времени, построенные по результатам исследований влияния температуры на степень извлечения лантаноида в раствор, показаны на рисунке 3.

Полученные зависимости удовлетворительно, аппроксимируются линейными зависимостями, представленными в таблице 2. Величина достоверности аппроксимации составила на менее 90 %.

Линейные зависимости логарифма массы фосфата лантаноида от продолжительности контакта фаз указывают на формально первый порядок протекания реакции, что свидетельствует о протекании реакции растворения в диффузионном режиме.

Полулогарифмические зависимости скорости выщелачивания от обратной температуры показаны на рисунке 4.

Расчётное значение энергии активации и порядка реакции представлено в таблице 2.

Таблица 2 – Кинетические параметры растворения фосфатов лантаноидов в карбонатных средах

Элемент	E_a , кДж/моль	k	A	n
Y	55,91	0,150	$1,68 \cdot 10^7$	
Ce	27,63	0,070	$6,68 \cdot 10^2$	1,0
Nd	57,76	0,048	$1,00 \cdot 10^7$	1,00
Yb	46,95	0,155	$8,91 \cdot 10^5$	1,00

Для гетерогенных систем твердое-жидкость, где происходит реакция растворения малорастворимого соединения, характерна реакция первого порядка, что было подтверждено экспериментально. Представленные кинетические данные описывают сложный процесс диффузии комплексообразователя –

карбонат-иона к поверхности осадка лантаноида, диссоциацию и образование комплексного соединения.

Отличие кинетических показателей церия от иттрия и других лантаноидов можно объяснить быстрым окислением до четырёхвалентного состояния, что приводит к уменьшению выхода в раствор по термодинамическим показателям, несмотря на меньшую, по сравнению с другими элементами, энергию активации.

2. С целью расширения сырьевой базы РЗМ и снижения экологического ущерба сформировано техническое решение, обеспечивающее комплексную переработку фосфатных РЗМ-содержащих отходов с получением карбонатов лантаноидов и продукции, реализуемой на предприятиях химико-металлургического профиля.

По содержанию редкоземельных металлов фосфогипс можно рассматривать как техногенный источник РЗМ (таблица 3).

Практически полное извлечение РЗМ в карбонатно-сульфатный раствор достигается путём обработки фосфогипса раствором карбоната калия с концентрацией $2,5 \pm 0,5$ моль/л при температуре 110 ± 10 °С в течение $4,5 \pm 0,5$ часа при соотношении Ж:Т равном 1900 ± 100 по отношению к сумме оксидов редкоземельных металлов, содержащихся в фосфогипсе.

Таблица 3 – Состав фосфогипса (по основным компонентам)

Компонент	Массовая доля, %	Компонент	Массовая доля, %
SO ₃	44,07	Fe ₂ O ₃	1,02
CaO	32,04	Фториды	0,2
H ₂ O	18	Al ₂ O ₃	0,4
SiO ₂	1,93	Ln ₂ O ₃	0,65
P ₂ O ₅ общ	1,49	TiO ₂	0,2

Затруднениями комплексообразования гидроксоформ РЗМ объясняется необходимость избыточного количества карбонат-иона для смещения равновесия в сторону растворения осадка. Согласно данным литературы, карбонатную конверсию

фосфогипса ведут при температуре 80 ± 10 °С, что недостаточно для полного перевода гидроксо-соединений РЗМ в форму растворимых карбонатных комплексов. В этом случае РЗМ находятся в составе фосфомела. Для предотвращения образования гидроксидов реакцию фосфатов лантаноидов с карбонатом щелочного металла следует вести при температуре не менее 110 °С (рисунок 5).

Учитывая необходимый избыток карбоната, по окончании конверсии сульфатный раствор будет содержать карбонат щелочного металла или аммония в количестве в 3-4 раза превышающем концентрацию сульфата. Кристаллизация сульфата калия происходит в диапазоне концентраций K_2SO_4 от 10 до 0,03 % и K_2CO_3 от 0 до 53 %. Разделение солей достигается кристаллизацией сульфата калия, а раствор поташа является обратным.

Переработка фосфогипса карбонатно-щелочным методом с попутным выделением редкоземельных металлов представляет совокупность следующих операций.

1. Приготовление раствора карбоната щелочного металла или аммония.
2. Конверсия фосфогипса.
3. Фильтрация, промывка и сушка фосфомела.
4. Выделение РЗМ из карбонатно-сульфатного раствора.
5. Разделение сульфата и карбоната щелочного металла или аммония методом кристаллизации из раствора.

Принципиальная схема комплексной переработки фосфогипса представлена на рисунке 6.

На первом этапе комплексной переработки фосфогипса происходит подготовка раствора для карбонатной конверсии. Приготовление раствора карбоната щелочного металла или аммония возможна двумя путями: растворение промышленных препаратов или получение раствора методом абсорбции углекислого газа гидроксидом аммония или щелочами. В последнем случае достигается эффект полезной утилизации CO_2 .

Фосфогипс из отвалов смешивают с раствором карбоната щелочного металла или аммония концентрацией $2,5 \pm 0,5$ моль/л при температуре 105 ± 5 °С в течение $4,5 \pm 0,5$ часа при соотношении Ж:Т равном 1700 ± 100 по отношению к сумме оксидов редкоземельных металлов, содержащихся в фосфогипсе.

В указанных условиях происходит перевод соединений РЗМ в раствор в форме карбонатных комплексов. Нерастворимая часть пульпы представляет собой карбонат кальция, содержащий примеси железа и других элементов, входящих в состав фосфогипса. Раствор конверсии содержит сульфат щелочного металла (аммония), избыток карбоната щелочного металла (аммония) и РЗМ в форме карбонатных комплексов. Степень извлечения РЗМ в раствор составляет 96 ± 2 %.

Фильтрацию пульпы и её промывку ведут при температуре не менее 90 °С во избежание потерь РЗМ в форме гидроксидов.

Карбонатный осадок после фильтрации подвергают сушке и грануляции. После чего он представляет готовый продукт, удовлетворяющий требованиям по качеству к известнякам, применяемым в технологиях черной и цветной металлургии [ТУ 57-43-060-00196368-97].

Из карбонатно-сульфатного раствора редкоземельные металлы могут быть отделены осаждением в виде гидроксидов при охлаждении раствора до 20 ± 5 °С или выделены методом сорбции на анионообменных смолах или методом жидкостной экстракции с использованием анионообменных экстрагентов, например, солей четвертичных аммониевых оснований. Применение анионообменных реагентов обусловлено существованием РЗМ в растворе преимущественно в виде отрицательно заряженного комплекса состава $[\text{Ln}(\text{CO}_3)_2]^-$.

При реализации метода осаждения из раствора, как наименее затратного, получают концентрат неразделённых гидроксидов РЗМ, который может рассматриваться как самостоятельный продукт или промежуточный продукт для получения соединений индивидуальных РЗМ.

После отделения РЗМ раствор сульфатов и карбонатов калия направляют на стадию разделения карбонатов и сульфатов щелочных металлов (аммония). При конверсии с использованием карбоната калия выделяют сульфат калия в качестве товарного продукта, а карбонат калия в виде оборотного раствора возвращают на стадию приготовления раствора и проведения конверсии.

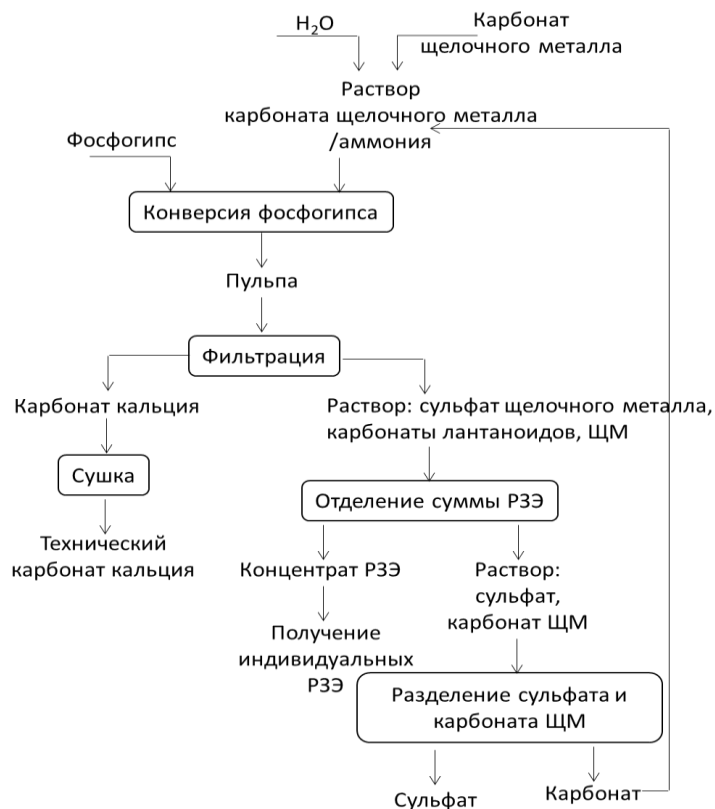


Рисунок 6 – Принципиальная схема комплексной переработки фосфогипса с попутным получением РЗМ

При конверсии с использованием карбоната натрия вначале отделяют карбонат натрия, который направляют на

приготовление раствора для конверсии фосфогипса, а затем проводят кристаллизацию сульфата натрия при температуре не более 30 °С во избежание получения двойной соли карбоната-сульфата натрия.

При конверсии с применением карбоната аммония, отделяют гидрокарбонат аммония, который используют на стадии конверсии, затем выделяют сульфат аммония, являющийся товарным продуктом.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Диссертация представляет собой законченную научно - квалификационную работу, в которой предлагается новое решение актуальной научной задачи – получение соединений редкоземельных металлов из техногенного сырья, позволяющее снизить расход материальных ресурсов, включая существенное снижение нагрузки на окружающую среду. Полученные научные результаты составляют основу эффективных технологий получения РЗМ.

Выполненные исследования позволяют сделать следующие выводы и рекомендации:

1. Разработана научная концепция комплексной переработки фосфогипса с попутным извлечением соединений редкоземельных металлов и получением продукции общетехнического назначения – сульфата щелочного металла (аммония) и химически осаждённого карбоната кальция.

2. Предложена научная гипотеза о влиянии комплексообразования РЗМ с неорганическими лигандами на процессы карбонатной конверсии малорастворимых соединений иттрия и лантаноидов.

3. Установлены термодинамические закономерности карбонатной конверсии малорастворимых соединений РЗМ с образованием карбонатных комплексов. Показано, что растворение фосфатов, карбонатов РЗМ в карбонатных средах является самопроизвольным эндотермическим процессом.

4. Лимитирующей стадией карбонатной конверсии фосфатов РЗМ с образованием карбонатных комплексов является внешняя диффузия, энергия активации составляет от 30 до 60 кДж/моль.

5. Определена последовательность технологических операций попутного извлечения соединений РЗМ при карбонатной конверсии фосфогипса на карбонат кальция и сульфат щелочного металла (аммония).

6. Установлено, что промежуточной стадией растворения малорастворимых солей РЗМ в карбонатных средах является образование гидроксидов иттрия и лантаноидов, что может являться причиной нахождения РЗМ в карбонатном остатке конверсии фосфогипса.

7. Доказана перспективность использования новых идей при разработке ресурсосберегающих технических решений, обеспечивающих эффективное извлечение и разделение редкоземельных элементов, обеспечивающих, в перспективе, решение задачи импортозамещения соединений редкоземельных металлов.

8. Введен новый подход к переработке техногенных отходов, основанный на образовании прочных растворимых комплексов лантаноидов с «мягкими» кислотами по Пирсону в качестве лигандов.

9. Выявлены технические условия проведения карбонатной конверсии фосфогипса, обеспечивающие попутное извлечение РЗМ в сульфатнокарбонатный раствор, заключающиеся в проведении процесса при температуре не менее 100 °С и существенном избытке карбоната по отношению к сумме оксидов РЗМ в фосфогипсе, что обеспечивает формирование карбонатных комплексов и препятствует образованию гидроксидов.

10. Избыточное количество карбоната щелочного металла не приводит к его перерасходу, т.к. сульфатную составляющую раствора карбонатной конверсии отделяют кристаллизацией, а

карбонатная составляющая возвращается на стадию конверсии фосфогипса.

11. Результаты диссертации в дальнейшем могут быть использованы в качестве основы для разработки и проектирования комплексных решений по переработке фосфатных техногенных отходов.

СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Публикации в изданиях, входящих в международные базы данных и систему цитирования Scopus:

1. Litvinova Tatiana, Thermodynamic justification of the extraction of rare-earth metals during the carbonate conversion of secondary phosphate raw materials / Litvinova Tatiana, **Oleynik Ivan**, Lutskiy Denis // ARPN Journal of Engineering and Applied Sciences. – 2020. – 15 (23) – pp. 2919-2924.

2. Denis Lutskiy, Effect of anion composition on the extraction of cerium (III) and yttrium (III) by oleic acid / Denis Lutskiy, Tatiana Litvinova, **Ivan Oleijnik**, Igor Fialkovskiy // ARPN Journal of Engineering and Applied Sciences. – 2018. – 13 (9) – pp. 3152-3161.

Патенты:

Заявка на изобретение «Способ комплексной переработки фосфогипса» / **И.Л. Олейник**, И.Т. Жадовский, С.А. Герасев, Т.Е. Литвинова. Регистрационный номер 2021117361 от 16.06.2021 г.

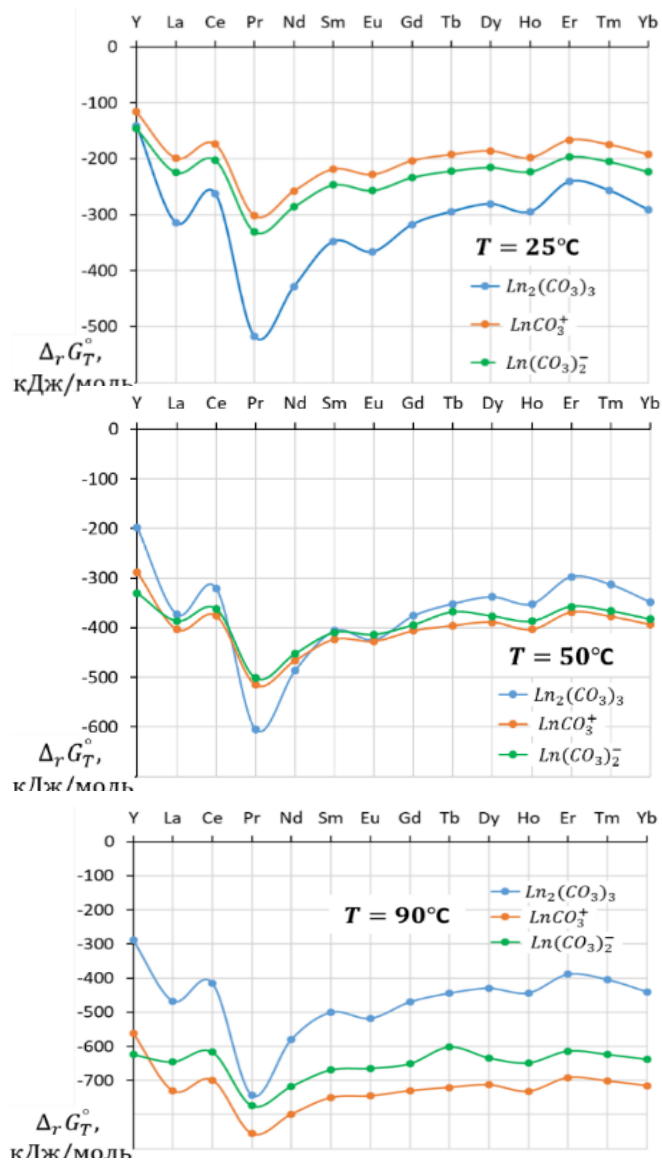


Рисунок 1 – Влияние температуры на образование карбонатных соединений РЗМ (для температур 25, 50 и 90 °С)

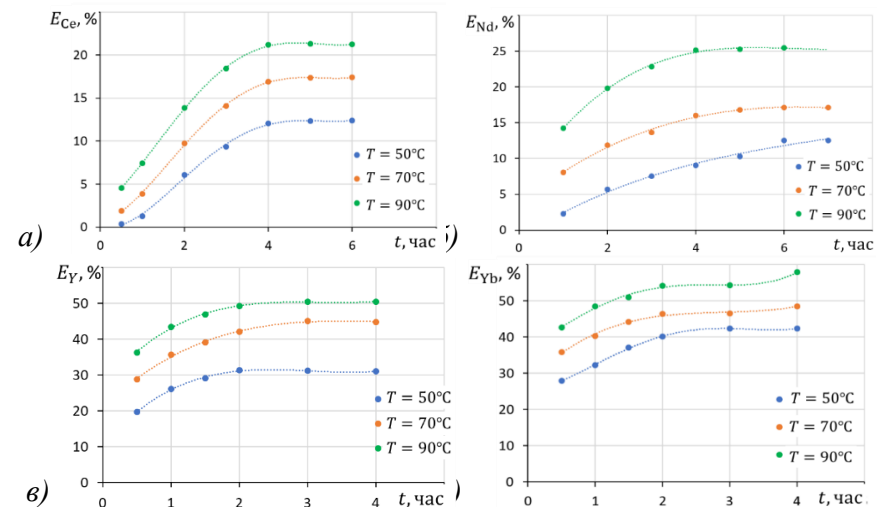


Рисунок 2 – Влияние температуры и продолжительности контакта фаз на степень извлечения РЗМ в карбонатный раствор при концентрации карбоната калия 2 моль/л: а – для церия, б – для неодима, в – для иттрия, г – для иттербия

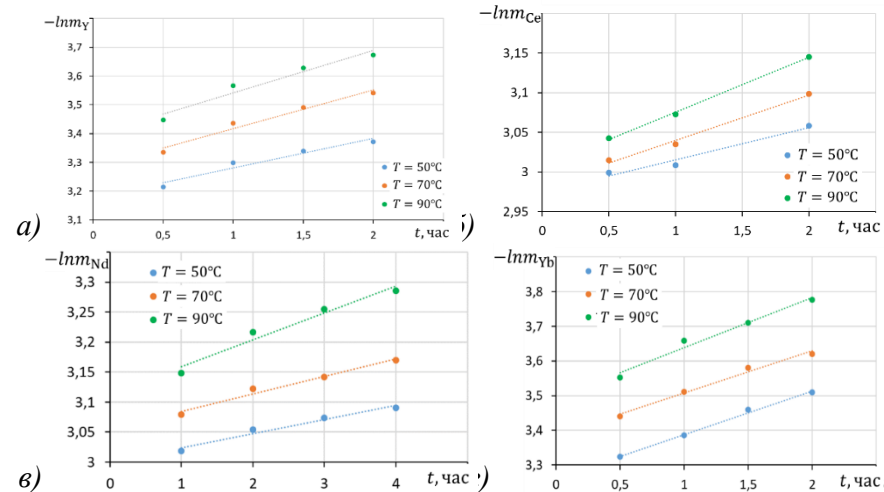


Рисунок 3 – Зависимости логарифма массы от времени, полученные при растворении фосфата лантаноида в 2 М растворе карбоната калия при различных температурах эксперимента: а – для иттрия, б – для церия, в – для неодима, г – для иттербия

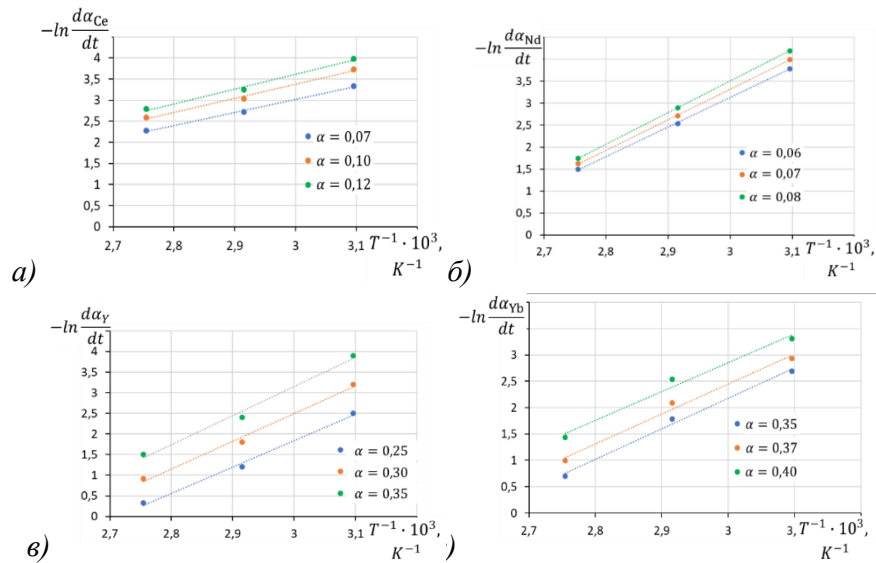


Рисунок 4 – Зависимости логарифма мгновенной скорости реакции растворения фосфата церия и фосфата неодима в карбонатных средах: а – для церия, б – для неодима, в – для иттрия, г – для иттербия

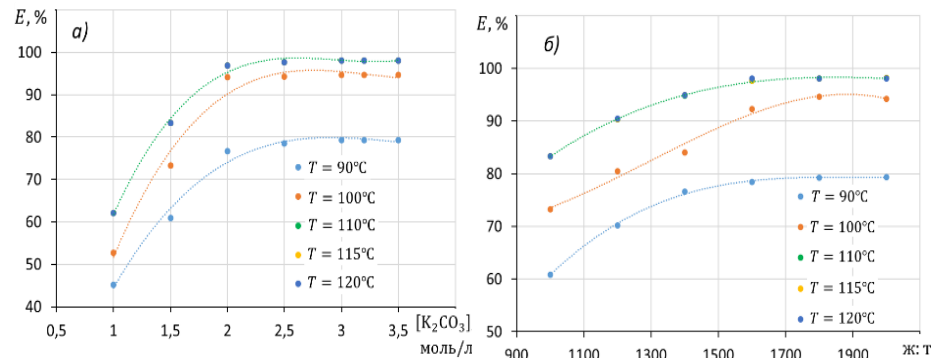


Рисунок 5 – Зависимости степени извлечения РЗЭ в сульфатно-карбонатный раствор при температуре от 90 до 120 °С: а – от концентрации карбоната калия при $ж:т = 1600$, б – от соотношения $ж:т$ при концентрации карбоната калия 2,5 моль/л

Таблица 1 – Термодинамические характеристики образования комплексных карбонатов РЗМ

Ln	LnCO ₃ ⁺ _{3,aq}			Ln(CO ₃) ₂ ⁻ _{2,aq}		
	S ₂₉₈ ^o , Дж/(моль·К)	Δ _f H ₂₉₈ ^o , кДж/моль	Δ _f G ₂₉₈ ^o , кДж/моль	S ₂₉₈ ^o , Дж/(моль·К)	Δ _f H ₂₉₈ ^o , кДж/моль	Δ _f G ₂₉₈ ^o , кДж/моль
Y	160,0	-1214,5	-1262,2	159,9	-1772,1	-1819,74
La	159,9	-1204,5	-1252,11	231,4	-1736,4	-1805,38
Ce	160,0	-1198,1	-1245,73	232,9	-1732,4	-1801,84
Pr	160,0	-1201,1	-1248,74	237,8	-1734,0	-1804,85
Nd	160,1	-1193,3	-1241,05	239,2	-1725,9	-1797,16
Sm	160,2	-1186,1	-1233,86	244,0	-1717,3	-1789,97
Eu	160,2	-1102,7	-1150,48	246,2	-1633,2	-1706,59
Gd	160,2	-1183,7	-1231,48	248,2	-1715,3	-1789,30
Tb	160,3	-1189,1	-1236,82	251,4	-1899,2	-1794,08
Dy	160,3	-1186,1	-1233,85	254,0	-1715,7	-1791,34
Ho	160,4	-1216,4	-1264,24	256,5	-1740,5	-1816,93
Er	160,4	-1196,6	-1244,43	259,2	-1725,3	-1802,54
Tm	160,5	-1196,1	-1243,87	261,7	-1724,3	-1802,26
Yb	160,5	-1170,7	-1218,51	265,0	-1698,2	-1777,18
Lu	160,5	-1158,0	-1205,8	266,9	-1685,8	-1765,34