

Министерство науки и высшего образования  
Российской Федерации  
федеральное государственное бюджетное образовательное  
учреждение высшего образования  
«Санкт-Петербургский горный университет»

*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

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Научный руководитель:  
доктор технических наук, доцент  
**Литвинова Т.Е.**

Санкт-Петербург – 2021

## ОГЛАВЛЕНИЕ

<b>ВВЕДЕНИЕ</b> .....	5
<b>ГЛАВА 1. ФОСФАТНОЕ ТЕХНОГЕННОЕ СЫРЬЕ КАК ИСТОЧНИК РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ</b> .....	13
1.1. Применение РЗМ в металлургии и технологиях альтернативной энергетики	13
1.2. Формирование отвалов фосфогипса и его воздействие на окружающую среду .....	18
1.3. Сравнительная характеристика традиционных рудных месторождений РЗМ и отвалов фосфогипса .....	20
1.4. Способы переработки РЗМ-содержащего фосфатного сырья.....	26
1.5. Способы переработки фосфогипса, направленные на извлечение редкоземельных элементов .....	29
1.5.1. Технические решения, связанные с кислотной обработкой фосфогипса .....	29
1.5.2. Технические решения карбонатной (щелочной) переработки фосфогипса .	33
1.5.3. Анализ способов получения соединений РЗМ при карбонатной конверсии фосфогипса.....	35
1.6. Выводы по главе 1 .....	39
<b>ГЛАВА 2. ОБЪЕКТ, МЕТОДЫ И МЕТОДИКИ ПРОВЕДЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ</b> .....	41
2.1 Объект исследования .....	41
2.1.1. Фосфогипс, его состав и основные характеристики.....	41
2.1.2. Синтез модельных образцов для исследования закономерностей растворения фосфатов РЗМ.....	42
2.2. Общий подход к термодинамическому анализу растворимости фосфатов лантаноидов в карбонатных средах.....	44
2.3. Экспериментальное исследование закономерностей растворения фосфатов РЗМ .....	45

2.4. Методы и методики анализов .....	46
2.4.1. Контроль влажности препаратов РЗМ.....	46
2.4.2. Анализ содержания РЗМ в твёрдых образцах.....	47
2.4.3. Анализ водных растворов на содержание РЗМ.....	47
2.5. Выводы по главе 2.....	48
<b>ГЛАВА 3. КАРБОНИЗАЦИЯ ФОСФАТОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ .....</b>	<b>49</b>
3.1. Термодинамическое обоснование карбонизации фосфатов РЗМ.....	49
3.1.1. Анализ взаимодействия фосфатов лантаноидов с карбонатом.....	49
3.1.2. Анализ взаимодействия сульфатов лантаноидов с карбонатом.....	57
3.3.3. Анализ взаимодействия карбонатов лантаноидов в карбонатных средах....	61
3.2. Экспериментальное исследование растворения фосфатов РЗМ в карбонатных средах.....	64
3.2.1. Влияние скорости перемешивания.....	64
3.2.2. Влияние концентрации карбоната калия.....	65
3.2.3. Влияние температуры.....	67
3.3. Определение кинетических параметров карбонизации фосфатов иттрия лантаноидов .....	68
3.3.1. Определение порядка и константы скорости реакции.....	68
3.3.2. Определение энергии активации растворения фосфатов лантаноидов в карбонатных средах.....	71
3.4. Выводы по главе 3.....	76
<b>ГЛАВА 4. ТЕХНИЧЕСКИЕ РЕШЕНИЯ КОМПЛЕКСНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ФОСФОГИПСА С ПОПУТНЫМ ВЫДЕЛЕНИЕМ СОЕДИНЕНИЙ РЗМ....</b>	<b>78</b>
Выводы по главе 4.....	91
<b>ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....</b>	<b>92</b>

<b>СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ .....</b>	<b>94</b>
<b>СПИСОК ИЛЛЮСТРАТИВНОГО МАТЕРИАЛА .....</b>	<b>108</b>

## ВВЕДЕНИЕ

### 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 карбонатные 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  $\text{LnCO}_3^+$  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  $\text{LnCO}_3^+$  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.**

# ГЛАВА 1. ФОСФАТНОЕ ТЕХНОГЕННОЕ СЫРЬЕ КАК ИСТОЧНИК РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

## 1.1. Применение РЗМ в металлургии и технологиях альтернативной энергетики

Редкоземельные металлы становятся все более ценным материалом в мировой промышленности. Их использование в высокотехнологичных производствах и применение в оборонно-промышленном комплексе дает понять, что эти элементы, как сейчас, так и в будущем будут играть важную роль в развитии глобальной экономики.

Правительственные организации, такие как Европейская комиссия, Министерство энергетики США и Британская геологическая служба, постоянно следят за рынком спроса и предложения критически важного сырья, а также за технологическими сдвигами, которые ими движут, особенно для РЗЭ, являющихся наиболее критически важными материалами (рисунок 1.1).



Рисунок 1.1 – Критически важные материалы по данным [59, 98, 106]

Химическое сродство к вредным примесям таким, как кислород, сера, цветные металлы является характерной особенностью редкоземельных металлов. Влияние редкоземельных металлов проявляется в переводе этих примесей из активных форм в пассивные, а также в снижении содержания этих вредных примесей в стали.

Редкоземельные элементы имеют высокие температуры кипения по сравнению с кальцием. Кроме того, растворимость РЗМ в жидком железе (по сравнению с кальцием) неограниченна. Давление паров при сталеплавильных процессах у РЗМ на порядки ниже, чем у кальция. За счет этого РЗМ могут сохраняться в расплаве в эффективных концентрациях длительное время, взаимодействуя с вредными примесями не только в момент ввода, но и в интервале охлаждения, кристаллизации и фазовых превращений [8, 45].

При введении РЗМ в не полностью раскисленную сталь образуются окисульфиды, которые имеют высокую плотность и находятся в твердом состоянии при температурах внепечной обработки, что препятствует их удалению в шлаковую фазу. Поэтому предпочтительней использовать сплавы РЗМ и кальция или ферросплавы различного состава, содержащих 20-40 % РЗМ, остальное – кремний, барий, кальций, железо и др., которые имеют температуру плавления 1180-1240 °С, быстро растворяются и хорошо усваиваются жидким металлом.

Благодаря высокому сродству к кислороду, РЗМ используются для раскисления и легирования стали самого различного сортамента и назначения (рисунок 1.2). При введении РЗМ повышается поверхностное натяжение расплава, что приводит к минимальной адсорбции вредных примесей при кристаллизации сталей, и дает возможность получить литой металл с чистыми границами зерен и высокой пластичностью [42, 46].

Присадки РЗМ повышают пластичность стали в горячем состоянии, а также улучшают показатели аргоно-дуговой сварки коррозионных сталей [2].

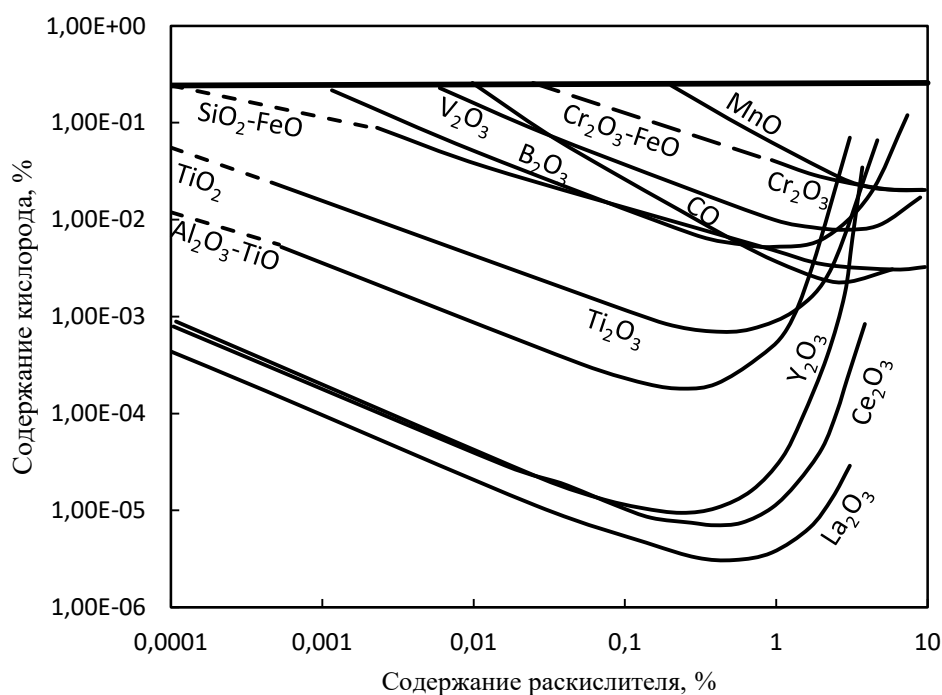


Рисунок 1.2 – Изотермы кислорода в железе при 1600 °С при раскислении лантаном, иттрием и церием [42, 46]

В металлургии РЭО (оксиды редкоземельных элементов) широко применяются для повышения стойкости сплавов к сварке. Они вызывают сфероидизацию карбидов, сочетающую в себе хорошие литейные свойства чугуна и пластичность литой стали, что в результате улучшает качество получаемого сплава [94].

В материал валков, используемых в процессе проката стали, также добавляются редкоземельные элементы, благодаря которым температура воспламенения стали снижается, а валки становятся более устойчивыми не только к механическим повреждениям, но и к высоким температурам. В этом случае РЭО не влияют на фазовую систему карбидов, а только уменьшают их потребность в стали [111].

Введение РЗМ в количестве 0,06-0,08 % положительно сказывается на уменьшении содержания неметаллических включений (сера, азот, фосфор и др.): количество сульфидов уменьшается до 6 раз, общее содержание неметаллических включений уменьшается более чем в 5 раз, оксид алюминия – в 5 раз. Присадки РЗМ снижают анизотропию механических характеристик стали из-за формирования при кристаллизации мелкодисперсной дендритной структуры, что

приводит к увеличению ударной вязкости при отрицательных температурах на 10-20 %, снижению порога хладноломкости на 10-30 %, повышению пластических свойств на 20-25 %.

Применение РЗМ лигатур не требует капитальных затрат или изменения существующих технологических процессов, при этом происходит улучшение на 20-30 % литейных и механических характеристик сталей, а именно: улучшается макро и микроструктура металла и очищаются границы зерна; повышается жидкотекучесть, трещиностойкость и ударная вязкость; уменьшается производственный брак; увеличивается срок эксплуатации, хладостойкость и ремонтпригодность изделий.

Например, лигатуры с РЗМ, представленные в таблице 1.1, применяются при производстве сталей для изготовления магистральных нефте-газопроводов, работающих в условиях Севера [5].

Таблица 1.1 – Применение лигатур, содержащих РЗМ, при производстве некоторых серийных марок стали [5]

Марка лигатуры	Элементный состав	Массовая доля, %							
		РЗМ	Al	Ca	V	Ti	Nb	Fe	Ni
НАРК	Ni-Al-РЗМ-Ca	26	20	3	-	-	-	-	ост.
НАРК-В	Ni-Al-РЗМ-Ca-V	20	20	1	12	-	-	-	ост.
НАРК-Т	Ni-Al-РЗМ-Ca-Ti	20	20	1	-	6	-	-	ост.
НАРК-Нб	Ni-Al-РЗМ-Ca-Nb	20	20	1	-	-	6	-	ост.
НАРК-Ж	Ni-Al-РЗМ-Ca-Fe	20	20	2	-	-	-	5	ост.
ЖАРК	Fe-Al-РЗМ-Ca	20	25	2	-	-	-	ост.	-
ЖАРК-В	Fe-Al-РЗМ-Ca-V	20	25	1	10	-	-	ост.	-

В стали образуются недеформируемые включения сульфидов и окисульфидов РЗМ, что предопределяет постоянство свойств в продольном и поперечном направлениях и повышение надежности металлоизделий.

При обработке литых сталей комплексными сплавами с РЗМ отмечается повышение пластичности, ударной вязкости, снижение порога хладноломкости до – 60-70 °С.



Лигатуры ФС30РЗМ30 ФС30РЗМ20 ФС30РЗМ15 ФС30РЗМ10 ФС30РЗМ5 применяются при внепечной обработке следующих марок сталей: 110Г13Л, 45Л, 40ХЛ, 40ХНМЛ, 08ГДНФЛ, 10Х18Н9ГЛ, ЭИ268Л, ЭИ961Л, ЭИ437Л, 20ГМЛ, 20Х13Л, ШХ15, 14Х17Н2Л и других.

Особенно широкое внедрение получили лигатуры при обработке стали 110Г13Л для повышения ее износостойкости и трещиностойкости при производстве дробильно-размольного оборудования на ряде ГОКов (Михайловский, Лебединский, Оленегорский, Соколовско-Сорбайский и др.)

Металлы, легированные соединениями церия ( $\text{Ce}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ce}_2\text{O}_2\text{S}$ ) или соединениями лантана ( $\text{LaAlO}_3$ ), оказывают положительное влияние на устойчивость к истиранию, растрескиванию, пластическим деформациям и царапинам [65, 115].

Замена примесей бериллия соединениями иттрия в сплавах магния повышает стойкость к окислению, а в сплавах цинка – прочность на разрыв и сопротивление растяжению [60].

В настоящее время большое число исследований посвящается повышению эффективности технологий «зелёной» энергетики. В ряде случаев это достигается применением новых материалов, в том числе – с помощью редких и редкоземельных металлов. Несмотря на то, что всегда осуществляется поиск более доступных и недорогих минеральных ресурсов, в некоторых случаях использования редких элементов полностью избежать не удаётся. В этом случае удешевление технологии возможно за счёт снижения уменьшения требуемой массы металла, развития технологий добычи и обогащения, рециклинга металлов.

Неодим (Nd), диспрозий (Dy), европий (Eu) и тербий (Tb) пользуются высоким и быстрорастущим спросом, поскольку они необходимы для производства Fe-B-Nd (Dy) постоянных магнитов, используемых в ветряных генераторах возобновляемой энергии, а также для производства люминофоров, необходимых для производства компактных люминесцентных ламп, энергосберегающих ламп и дисплеев. При текущих среднегодовых темпах роста спроса на эти РЗМ в 10 % возникает вопрос об их доступности в будущем.

## **1.2. Формирование отвалов фосфогипса и его воздействие на окружающую среду**

Фосфогипс – это побочный продукт переработки фосфатного рудного сырья (апатиты, фосфориты) мокрым кислотным методом, на который в настоящее время приходится более 90 % производства фосфорной кислоты. Мировое производство ПГ по разным оценкам составляет около 160-170 миллионов тонн в год. На каждую тонну получаемой из фосфатного сырья фосфорной кислоты образуется от 4 до 5 тонн фосфогипса. Ежегодно во всем мире производится более 22 миллионов тонн фосфорной кислоты. Основное количество фосфатного сырья перерабатывается в США, странах бывшего СССР, Китае, Африке и на Ближнем Востоке, а также на Востоке и Юго-Востоке Европейского региона [89, 116].

Марокко является третьим по величине производителем фосфатов в мире и производит около 12 миллионов тонн фосфогипса в год. Марокко и Юго-Восточные страны Европейского региона (например, Косово), южноафриканские отвалы фосфогипса играют ключевую роль в извлечении РЗМ и других критических металлов, поскольку они содержат около 85 % оценочных мировых запасов фосфатов [109].

В связи с ожидаемым переносом мировой переработки фосфоритной руды из Северной Америки и Китая в Северную Африку и Ближний Восток ожидается дальнейший рост переработки фосфоритной руды в Иордании. На Ближнем Востоке Иордания входит в число основных производителей фосфорных удобрений с объемом добычи более 7 миллионов тонн в 2014 году и седьмым по величине запасами по стране. Как и в Марокко, фосфатная промышленность Иордании вносит основной вклад в национальную экономику Иордании. В ближайшие годы планируется построить новые полигоны для захоронения, а существующие модернизировать в соответствии с более строгими экологическими стандартами. Однако уже существующие отвалы фосфогипса на обширных земельных участках препятствуют экологически устойчивому землепользованию.

Отвалы фосфогипса занимают огромные площади земель неподалеку от предприятий. Его хранение на открытой местности связано с отчуждением больших территорий земли, которые после долгой эксплуатации в качестве хвостохранилищ утрачивают свои плодородные свойства.

Хранение под открытым небом также связано с тем, что вещества, содержащиеся в отвалах, могут попадать в грунтовые и открытые воды вместе с дождем путем вымывания вредных веществ из фосфогипса. Особенно это чувствительно для прибрежных регионов севера Африки или юго-восточной Европы, которые идеально подходят для восстановления земель и их сельскохозяйственного использования или рекреационного туризма. Также возможен перенос вредных веществ за счет ветра и образующейся в ходе его воздействия пыли.

Отходы фосфогипса обычно транспортируются и утилизируются в виде водной суспензии, так что на отвалы фосфогипса могут влиять приливные колебания и растворение/выщелачивание элементов, естественно присутствующих в фосфогипсе. Растворенные элементы обычно откладываются в близлежащих почвах или переносятся в воды и, наконец, в живые организмы [95].

В отвалах фосфогипса содержатся определенные количества вредных примесей, в качестве которых могут выступать соединения, содержащие хлор, а также примеси соединений радиоактивных элементов [19].

Содержание свободной воды в гипсовом кеке составляет около 25 % и из-за остаточной фосфорной, серной и фтористоводородной кислот очень кислой ( $\text{pH} \ll 3$ ). Фосфогипс содержит примеси, такие как кремнезем, обычно в виде кварца, и непрореагировавший фосфат. Основные следовые количества металлов в PG включают мышьяк (As), барий (Ba), кадмий (Cd), никель (Ni), хром (Cr), свинец (Pb), ртуть (Hg) и селен (Se) в мг / кг. кг в некоторых источниках PG. Эти элементы включены в список потенциально токсичных элементов Агентства по охране окружающей среды (EPA) [100, 101].

Отрицательные атмосферные воздействия могут быть вызваны эрозией отвалов фосфогипса и пылевыбросом сильно загрязняющих веществ [85, 107].

В государствах Северной Африки, таких как Марокко, фосфатная промышленность вносит важный вклад в национальную экономику, но также представляет собой растущую опасность для окружающей среды. Отвалы фосфогипса формируют изменение ландшафта, из-за серьезного загрязнения тяжелыми металлами, фтором и радионуклидами, в частности,  $^{226}\text{Ra}$  привело к классификации фосфогипса как технологически усовершенствованного радиоактивного материала естественного происхождения (TENORM) [56, 109].

Это ограничивает переработку фосфогипса в строительные материалы, а также повторное использование земель и управление земельными ресурсами, например, для приносящего доход сельского хозяйства и прибрежного туризма.

Длительное время проблеме утилизации фосфогипса не уделялось должного внимания, что привело к образованию огромных запасов лежалого фосфогипса. Транспортирование фосфогипса в отвалы и его хранение в них связано с большими капитальными вложениями и эксплуатационными затратами. Для создания отвалов фосфогипса приходится отчуждать большие площади земель, ресурсы которых к настоящему времени исчерпаны. Хранение фосфогипса в старых отвалах, даже при правильной эксплуатации отвала, наносит вред окружающей среде.

### **1.3. Сравнительная характеристика традиционных рудных месторождений РЗМ и отвалов фосфогипса**

Критически значимое сырье, к которому относят фосфаты иттрия и лантаноидов, является ключом ко многим высокотехнологичным приложениям. Экономически значимое содержание критически важных элементов во вторичных ресурсах важно для формирования политики обращения с отходами. И тенденция европейской политики в области минеральных ресурсов по обеспечению критически важным сырьем для устойчивых экологически чистых отраслей промышленности направлена на вовлечение в переработку фосфогипса. Фосфогипс содержит около 0,5-1 % РЗМ и других критических металлов (таких как Те, а также V, F, Ag, Mo, Se), которые попадают в фосфогипс при переработке фосфатного, например, апатитового сырья (рисунок 1.3).

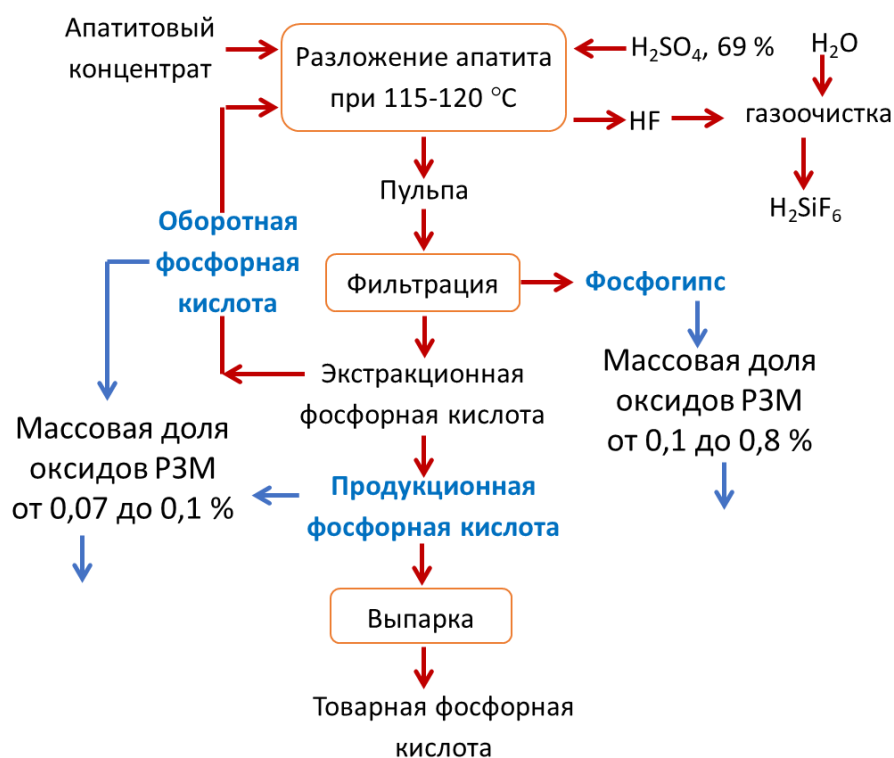


Рисунок 1.3 – Схема переработки апатитового сырья сернокислотным способом [12]

Организация переработки фосфогипса может значительно снизить критичность этих элементов для многих высокотехнологичных отраслей промышленности. Ожидается, что объем ресурсов фосфогипса в юго-восточной Европе значительно увеличится из-за увеличения мирового спроса на продукты питания и, следовательно, на удобрения. Фосфатная промышленность концентрируется на производстве удобрений из фосфорной кислоты, пренебрегая при этом извлечением РЗМ и другого важного сырья как важных побочных продуктов из неэкономичных отвалов фосфогипса [117].

В России все запасы редкоземельных металлов сосредоточены в месторождениях комплексных руд, где редкоземельное сырьё представляет собой попутные компоненты [38].

Государственным балансом запасов учитываются около 17 месторождений, содержащих редкоземельные металлы. Территориально доступные месторождения, находящиеся в регионах с достаточно развитой инфраструктурой, разрабатываются для получения фосфорной кислоты или удобрений, титановых концентратов, соединений титана, циркония (таблица 1.2) [11, 13-15, 23].

Соединения редких и редкоземельных металлов либо представляют собой попутную продукцию, как, например, при переработке лопарита, либо на настоящий момент не производятся и скапливаются в составе отвалов, например, фосфогипса, получаемого при переработке апатитового или фосфоритового сырья [17, 39, 44].

Таблица 1.2 – Балансовые месторождения, содержащие редкие и редкоземельные металлы [11, 13-15, 23]

Месторождение	Владелец	общий рудный запас, млн.т	Содержание РЗМ
Производство тантала-ниобия			
Зашихинское	ЗАО «Техноинвест Альянс»	33,5 млн.т	335 тыс. т (1 %)
Катугинское	ЗАО «Катугино»	200 млн.т	665 тыс.т. (0,2-0,4 %)
Производство титана, циркония			
Ловозерское	ООО «Ловозерский ГОК»	400 млн.т	4376 тыс.т (1,1 %)
Лукояновское	ОАО «Атомредметзолото»	35 млн.т	175 тыс.т (0,5-1 %)
Туганское	АО «ТГОК «Ильменит»	216 млн.т	900 тыс.т (0,3-0,5 %)
Ковдор	АООТ «Ковдорский ГОК»	500 млн.т	1,5 млн.т (0,3-0,4 %)
Фосфорная кислота и фосфатные удобрения			
Селигдар		1300 млн.т	4410 тыс.т (0,3 %)
Хибины	ОАО «Апатит»	2034 млн.т	12,6 млн.т (0,3-0,4 %)
Олений ручей	ЗАО «Северо-западная фосфорная компания»	271 млн.т	0,3-0,4 %
Партомчорр	ЗАО «Северо-западная фосфорная компания»	700 млн.т	0,3-0,4 %
Фофсогипс	Производство фосфатных удобрений, фосфорной кислоты	Более 120 млн.т	1,08 млн.т (0,1-0,8 %)

Следует отметить, что среди месторождений РФ, содержащих РЗМ, учтенных балансом и разведываемых, практически нет месторождений тех промышленных типов, на которых базируется мировое производство РЗМ: эндогенных месторождений с весьма богатыми бастнезитовыми рудами, кор выветривания гранитов, богатых монацит-содержащих россыпей. Практически вся российская сырьевая база РЗМ сконцентрирована на территории трех субъектов РФ: Мурманской области, Республики Саха (Якутия) и Иркутской

области. При этом большая часть ее представлена апатит-нефелиновыми рудами [11, 13-15, 23].

Государственная стратегия устойчивого развития России провозглашает в экологической сфере сохранение и восстановление естественных экосистем, стабилизацию и улучшение качества окружающей среды, организацию переработки и утилизации жидких и твердых отходов. Следует принимать во внимание и тот факт, что отходы производства ложатся мертвым грузом на себестоимость продукции предприятий и зачастую становятся своеобразным «тормозом» для увеличения производительности производств. Вовлечение в производственный цикл отвалов и побочной продукции действующих предприятий должно являться основным принципом рационального использования природных ресурсов. При этом решается комплекс важнейших задач: более полное использование сырьевых ресурсов, создание производств новых продуктов, улучшение экологической обстановки в регионе.

Известно, что сырьевая база для многих отраслей химической промышленности истощается и все актуальнее становится вопрос вовлечения в производство как сырья с низким содержанием полезных компонентов, так и отходов производств. В пользу разработки техногенных месторождений можно привести и ряд экономических причин: месторождения доступны, так как расположены в районах с развитой инфраструктурой, не требуют предварительной подготовки (дробления, измельчения), позволяют получать достаточно широкий набор требуемых полезных продуктов. Переработка хвостов и отвалов в химической промышленности становится во всем мире первостепенной задачей, поскольку их скопления достигли определенных критических величин.

Все вышесказанное касается и фосфогипса – крупнотоннажного отхода производства фосфорной кислоты сернокислотным способом. По данным НИУИФ [12] в России, по крайней мере, 12 заводов фосфорных удобрений работают по сернокислотной технологии. В отвалах каждого завода скопилось по 10-12 миллионов фосфогипса, количество которого продолжает увеличиваться

ежегодно на 0,81 миллион тонн. Аналогичная ситуация существует на заводах фосфорных удобрений Польши, Южно-Африканской республики, Украины, Белоруссии, Узбекистана [74, 87].

Кроме того, отвалы фосфогипса существенно влияют на биосферу. Так, например, почвы в радиусе до 2 км от отвалов фосфогипса подвергаются загрязнению элементами, входящими в состав отходов [107].

В настоящее время среднемировой уровень полезного использования этого промышленного отхода составляет не более 4 % и только Япония практически полностью перерабатывает свои гипсовые отходы, что, впрочем, может быть связано с небольшими объёмами образования этого вида отходов.

Массовая доля оксидов РЗМ в фосфогипсе меньше, чем в бастнезитовых рудах или в рудах месторождения Байян-Обо в Китае (эти месторождения по содержанию РЗМ справедливо относят к уникальным), но в принципе сопоставима с массовой долей оксидов РЗМ в не столь богатых месторождениях (таблица 1.3) [79].

Таблица 1.3 – Содержание суммы оксидов РЗМ в фосфогипсе и в РЗМ-содержащих рудах [79]

Сырьё	Массовая доля Ln <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , %
Фосфогипс	от 0,1 до 0,8
Скраб-Оукс (США)	1,4
Mountain Pass (США)	от 7 до 10
Вауан Обо (Китай)	от 3 до 5,4
Лопаритовые руды Кольского полуострова	от 0,3 до 0,8
Африканда, Кольский полуостров	от 0,4 до 2
Чуктуконское месторождение	2,0

Следует отметить, что массовая доля оксидов РЗМ в апатит-нефелиновом сырье невелика и составляет всего около 0,4 % [12].

Наибольшая доля запасов редких земель РФ приходится на фосфорно-apatитовые руды (60 %) [22]. Состав редких земель по индивидуальным элементам (таблица 1.4) значительно лучше по сравнению с лопаритом и



монацитом, так как содержание дефицитных элементов средней группы (европий, тербий, диспрозий) существенно выше [22, 48].

Таблица 1.4 – Относительное содержание оксидов РЗМ в фосфогипсе и других «традиционных» источниках [22, 48]

Компонент	Лопаритовый концентрат	Апатит	Фосфогипс	Редкоземельный концентрат «Томтор»	Редкоземельный концентрат «Катугинское»
TR <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	32,38	1	0,5-0,8	12	15
В том числе					
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,05	3,90	2,27	6,37	40,00
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	25,20	27,20	31,31	23,31	6,00
Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	54,60	43,55	38,52	42,68	23,50
Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13,8	5,80	4,12	4,14	1,00
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,68	14,30	14,42	16,72	9,00
Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,06	1,90	2,06	2,46	2,60
Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,16	0,50	0,41	0,79	0,10
Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,01	1,80	1,24	1,67	4,00
Tb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,04	0,20	1,03		0,75
Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		0,70	0,62	0,83	5,00
Ho <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			0,04	0,15	1,30
Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		0,15	0,17	0,57	3,70
Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			0,02	0,06	0,50
Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			0,04	0,24	2,50
Lu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			0,02		0,05
ThO <sub>2</sub>	0,5	< 0,003	< 0,003	0,15	0,26

В отличие от других источников РЗМ, фосфогипс практически не содержит радиоактивного тория. Таким образом, переработку апатитового сырья в основном производственном цикле и длительное хранение в накопителях можно рассматривать как этап подготовки фосфогипса к промышленной переработке. Недостатком фосфогипса является высокая и переменная влажность, которая изменяется от 20 до 40 % в зависимости от времени года и количества выпадающих осадков.

#### 1.4. Способы переработки РЗМ-содержащего фосфатного сырья

Переработка редкоземельного сырья включает основные стадии (рисунок 1.4).

- Добыча редкоземельного сырья, чаще всего – открытым способом, реже – подземные рудники.
- Обогащение рудного сырья; эта стадия при обращении с традиционными источниками РЗМ является многостадийным и достаточно затратным процессом ввиду невысокого содержания целевого минерального сырья в руде.

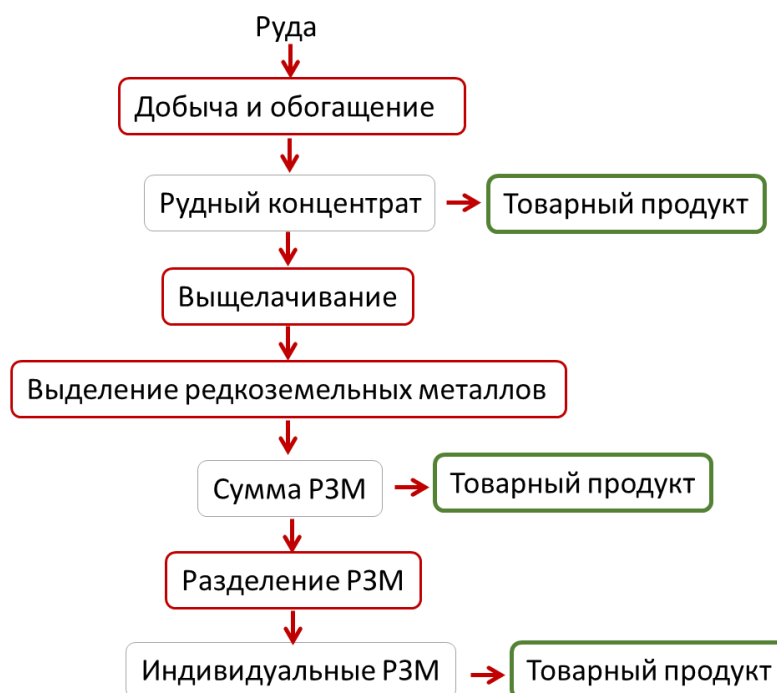


Рисунок 1.4 – Общая схема переработки редкоземельного сырья [27]

- Переработка рудного концентрата гидрометаллургическими методами, включающими кислотное выщелачивание крепкими растворами азотной, серной или соляной кислот при температуре не менее 120-150 °С; в качестве промежуточного товарного продукта на этом этапе как правило получают сумму соединений РЗМ или т.н. неразделённые РЗМ или концентрат РЗМ.

- Разделение концентрата с получением соединений индивидуальных РЗМ с применением методов жидкостной экстракции или сорбции [6, 21, 27, 40, 41, 44].

Переработка традиционных сырьевых источников представляет сложный многостадийный процесс, включающий многоуровневое обогащение рудного сырья (рисунок 1.5) [27].



Рисунок 1.5 – Схема переработки бастнезитового (карбонатного) сырья [27]

Переработка традиционного фосфатного сырья – монацита или ксенотима – также включает многостадийное обогащение рудного сырья, связанное с отделением нецелевых компонентов, минеральных фракций, являющихся сырьевыми источниками производства других редких металлов: титана, циркония (рисунок 1.6) [16].

Карбонаты и фторкарбонаты, составляющие основу бастнезитовых концентратов, после процедуры обжига перерабатывают кислотным способом, используя серную или соляную кислоты [27, 53].

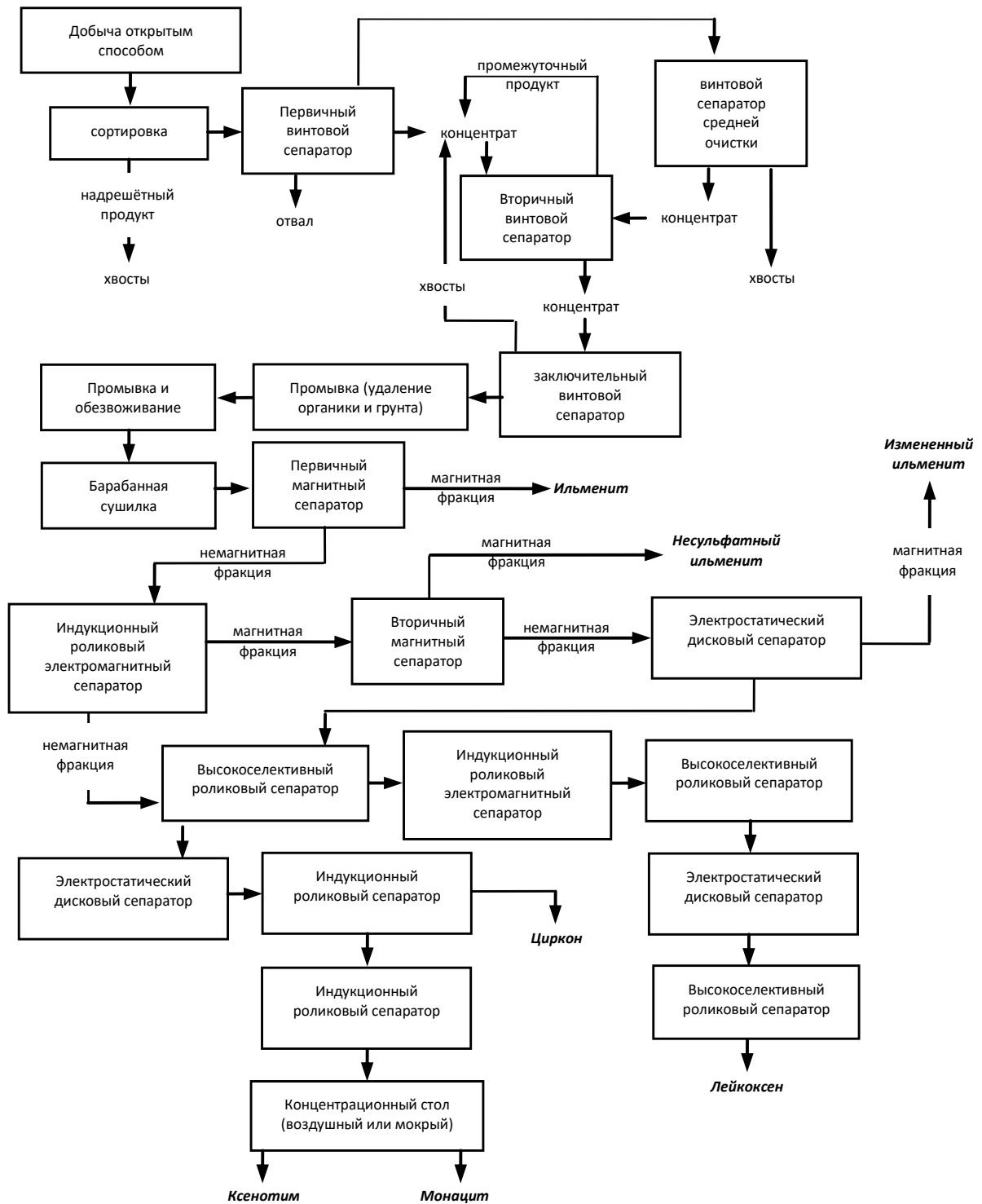


Рисунок 1.6 – Принципиальная схема отделения монацита и ксенотима при переработке минеральных песков, содержащих цирконий, торий и РЗМ [16]

Для переработки фосфатного сырья возможно применение как кислотных, так и щелочных [1, 21] технологий, включающих обработку монацитового или ксенотимового концентрата крепкими растворами щелочей или соды.

Варианты переработки фосфогипса для получения соединений РЗМ не столь сложны и, главное, исключают многостадийное обогащение сырья.

Разработка технических решений, направленных на извлечение из фосфогипса соединений РЗМ, ведётся по двум направлениям: кислотной и щелочной обработки, которые перекликаются с вариантами переработки фосфатного редкоземельного сырья.

## **1.5. Способы переработки фосфогипса, направленные на извлечение редкоземельных элементов**

### **1.5.1. Технические решения, связанные с кислотной обработкой фосфогипса**

Идея выделения из фосфогипса наиболее ценных его составляющих – соединений редкоземельных металлов – не нова. Этим вопросом занимались многие исследователи, начиная с 90 годов прошлого столетия.

Был разработан процесс, состоящий из трех этапов: выщелачивание разбавленной серной кислотой, экстракция растворителем, за которым следует производство ангидрита ( $\text{CaSO}_4$ ) из отработанного фосфогипса [66].

Престонем и его сотрудниками разработан процесс извлечения РЗМ из фосфогипса, полученного из фосфатной руды в Южной Африке, с использованием азотной кислоты вместо серной и добавлением нитрата кальция и нитрата аммония со временем выщелачивания от 24 до 48 часов. Степень извлечения РЗМ составила 85 % при составе раствора выщелачивания азотная кислота 1 моль/л, нитрат кальция – 0,5 моль/л и нитрат аммония – 2,5 моль/л [91-93].

В отличие от результатов Престона с соавторами, Локшин с соавторами не наблюдали усиленного выщелачивания фосфогипса при добавлении нитрата кальция к выщелачивающей жидкости ( $\text{HNO}_3$ ) [81].

Во втором исследовании Локшин и его сотрудники исследовали использование крепкой серной кислоты (массовая доля 25 % или 3 моль/л) с соотношением твердое вещество/жидкость (т/ж) 1/4 с временем пребывания 3 часа. Эффективность извлечения РЗМ составляла около 30-45 % [29, 30].

Также исследовано использование концентрированной серной кислоты (3,6 моль/л) и натриевой соли (0,4-1,2 г/л) для извлечения РЗМ. В другом исследовании использовали раствор смеси серной и азотной кислоты в

соотношении от 3,2 до 1,2 с массовой долей от 1 до 3 %. Степень извлечения составляла около 70–80 % [31].

Исследовано выщелачивание лантаноидов из фосфогипса с использованием этоксилата нонилфенола (NPE), связанного с  $\text{HNO}_3$  и  $\text{HCl}$ ; проба фосфогипса от переработки фосфатных руд Абу-Тартур в Египте содержала 0,14 % оксидов РЗМ, сконцентрированных преимущественно в мелкозернистой фракции ( $< 20$  мкм). Относительно соответствующих кислот, эффективность выщелачивания лантаноидов была увеличена на 30 % при использовании даже небольших концентраций NPE ( $< 4$  % мас.) [73].

Однако использование этоксилата нонилфенола (NPE) может вызвать высокий риск для окружающей среды, например, концентрация в воде должна быть менее 6,6 частей на миллион. Это недостаток процесса.

Предложено двухстадийное выщелачивание раствором серной кислоты (10 %) при  $60$  °С, в течение 1-2 часов непрерывного перемешивания, с массовым соотношением жидкость / твердое вещество около 1,3 [64].

После первого выщелачивания кислотным раствором остаток, полученный после фильтрации, снова смешивали с новой порцией выщелачивающего раствора, затем, после отделения нерастворимой части, раствор упаривали досуха. Полученный продукт представлял собой фосфаты РЗМ с примесью фторидов. Массовая доля оксидов РЗМ в полученном продукте составила 52 %. Степень извлечения РЗМ из фосфогипса составила 86 %.

Отмечено, что при  $80$  °С растворимость гипса в  $\text{H}_2\text{SO}_4$  примерно в 40 раз ниже, чем в  $\text{HCl}$  (0,075 моль/л против 0,3 моль/л, соответственно). Аналогичные результаты были получены для  $\text{HCl}$  и  $\text{HNO}_3$ . Степень извлечения через 20 мин. составляет 57 % для случая  $\text{HNO}_3$  и 51 % в случае  $\text{HCl}$ . Оба при концентрации 1,5 моль/л, температуре  $80$  °С, соотношении ж/т = 1:8 и при перемешивании 500 об/мин [49, 112].

При разработке технологии переработки фосфогипса Среднеуральского медеплавильного завода (Свердловская область, Россия), содержащего 0,43–0,52 % редкоземельных металлов было установлено, что низкая степень

выщелачивания РЗМ в процессе прямого выщелачивания обеспечила совместная сокристаллизация РЗМ с гипсом. Было показано, что сочетание механической шлифовальной обработки, ультразвукового воздействия и процесса получения смолы в пульпе обеспечивает значительно более высокие степени выщелачивания РЗМ из фосфогипса (от 15 до 17 % до более чем 70 %). Кроме того, было показано, что продукты после обработки фосфогипса могут успешно использоваться вместо натурального гипса в качестве добавки для цементов при производстве строительных материалов [99].

Все варианты кислотной переработки фосфогипса, направленные на извлечение соединений РЗМ основной стадией имеют кислотное выщелачивание с применением азотной, серной или соляной кислот различной концентрации (рисунок 1.7) [66, 82].

Способы отличаются количеством стадий переработки и различаются в степени извлечения РЗМ в кислый раствор, которая, впрочем, не превышает 80-85 %. Однако, ни один из вариантов не предполагает полной переработки отвалов фосфогипса, а некоторые из предложенных технических решений только могут ухудшить экологическую ситуацию из-за применения органических экстрагентов, например, третичных аминов, относящихся ко 2 классу опасности.

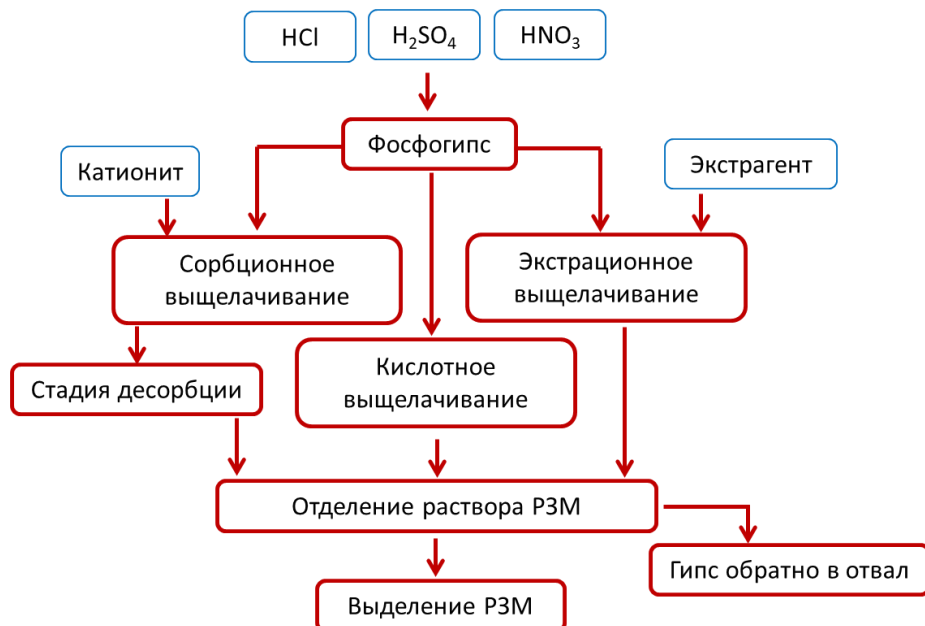


Рисунок 1.7 – Обобщённая схема кислотной переработки фосфогипса с получением РЗМ [66, 82]

Остаток от выщелачивания сульфатов или других солей РЗМ (в зависимости от природы кислоты, применяемой для обработки фосфогипса) авторы предлагают к утилизации по тем же направлениям, что и необработанный фосфогипс.

Сюда можно отнести, например, восстановительный обжиг до сульфида кальция, получение сероводорода из сульфида кальция с дальнейшей переработкой  $H_2S$  на серу или серную кислоту, или восстановление фосфогипса окисью углерода до сернистого газа и превращение его в серную кислоту [47].

Эта технология функционировала до недавнего прошлого в промышленном масштабе, однако, сера и серная кислота в избытке производятся по более дешёвым технологиям и являются побочным продуктом, например, при переработке сернистых сортов нефти.

*В сельском хозяйстве* для мелиорации солонцовых почв (рассоление почвы), в смеси с известью фосфогипс применяют для мелиорации кислых почв и рекультивации загрязнённых нефтепродуктами почв. Положительным моментом использования фосфогипса при проведении мелиоративных мероприятий, является то, что при дозе внесения фосфогипса 5 т/га в почву может поступать 100-130 кг  $P_2O_5$  в усвояемой форме, что в значительной степени возмещает затраты сельского хозяйства на его транспортировку и внесение [1, 7, 28].

*В дорожном строительстве* для получения гидравлических добавок и как материал для основания дорог. При введении оптимального количества (10-25 %) стабилизирующей добавки фосфогипса дигидрата прочностные свойства грунтов увеличиваются на 10-35 %. Однако, для этих целей годится лишь свежий фосфогипс. Фосфогипс может быть уложен как дорожное покрытие не позже, чем через 5 часов с момента выпуска. Таким образом, проблему старых отвалов строительство дорог не решает [3, 10, 55].

Как сырьё или технологическую добавку в существующем производственном цикле в цементной промышленности: в качестве регулятора срока схватывания цемента в качестве минерализатора в процессе обжига цементного клинкера; в производстве бумаги и красок как наполнитель; в



производстве строительных материалов для получения гипсовых вяжущих марок ГЗ Г5 и Г10 Г15 и изделий на их основе (перегородочные и потолочные плиты, строительные блоки, шпаклевочные и штукатурные смеси и др.); получения высокопрочного ангидритового вяжущего [10, 25, 35, 116].

Все перечисленные способы полезной утилизации фосфогипса, соответственно, предлагаемые к полезной утилизации гипсовых продуктов, получаемых при кислотной обработке фосфогипса, позволяют использовать не более 15 % от общей массы существующих и вновь формируемых отвалов. Поэтому переработка отвалов фосфогипса только с целью получения соединений РЗМ не приведёт к улучшению экологической ситуации, т.к. объём отвала, да и его основной состав при этом мало изменится.

### **1.5.2. Технические решения карбонатной (щелочной) переработки фосфогипса**

Процесс карбонатной конверсии гипса на сульфат аммония и карбонат кальция по реакции (1.1) хорошо известен с начала прошлого столетия [110, 114] и является основой большинства известных технических решений по снижению количества отвалов фосфогипса по технологии его карбонизации.

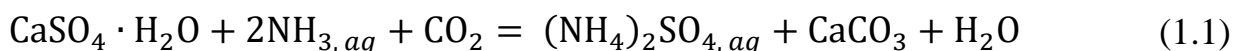


Схема конверсии фосфогипса достаточно проста и предполагает карбонизацию фосфогипса растворами карбонатов щелочных металлов или аммония ( $\text{M}_2\text{CO}_3$  где М – катион калия, натрия или аммония) с получением синтетического карбоната кальция и сульфата щелочного металла или аммония ( $\text{M}_2\text{SO}_4$ ). Принято различать жидкостную и газожидкостную конверсию фосфогипса. В первом случае (рисунок 1.8) конверсию ведут с использованием водных растворов товарных карбонатов щелочных металлов или аммония.

При газо-жидкостной конверсии (рисунок 1.9) карбонат щелочного металла или аммония предлагают получать по реакции углекислого газа со щелочью или гидроксидом аммония.

При получении карбоната щелочного металла (аммония) за счёт поглощения углекислого газа раствором щелочи или аммиака достигается эффект

связывания одного из основных парниковых газов, что благоприятно использовать для смягчения последствий глобального изменения климата и формировании «зелёных» технологий. Годовое производство 100-280 Мт фосфогипса может связывать 26-72 Мт  $\text{CO}_2$ , а уже накопленные отвалы фосфогипса – заметно большие количества [57, 78, 91, 118].

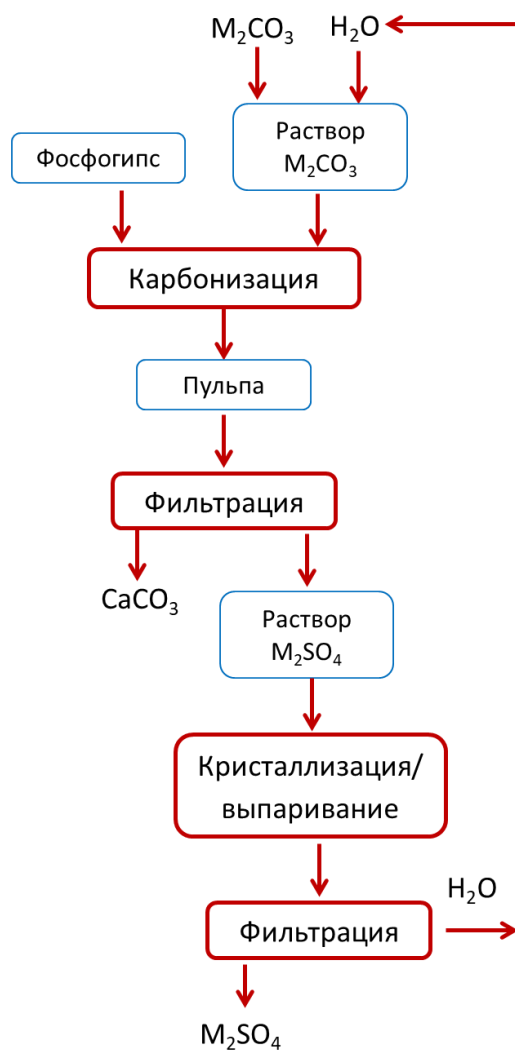


Рисунок 1.8 – Принципиальная схема жидкостной карбонизации фосфогипса [103]

В оптимальных условиях процесса (концентрация суспензии 5 %, молярное соотношение карбонат натрия/гипс равно 2, скорость перемешивания 500 об./мин) конверсия гипса в карбонат кальция через 105 минут достигает более 98,5 % [85, 101].

Схемы карбонизации фосфогипса позволяют получать из него один, реже два продукта. Технологии, отвечающие современному уровню, предполагают

комплексную переработку, когда количество вторичных отходов минимально, не превышает 10 % от объема перерабатываемого фосфогипса.

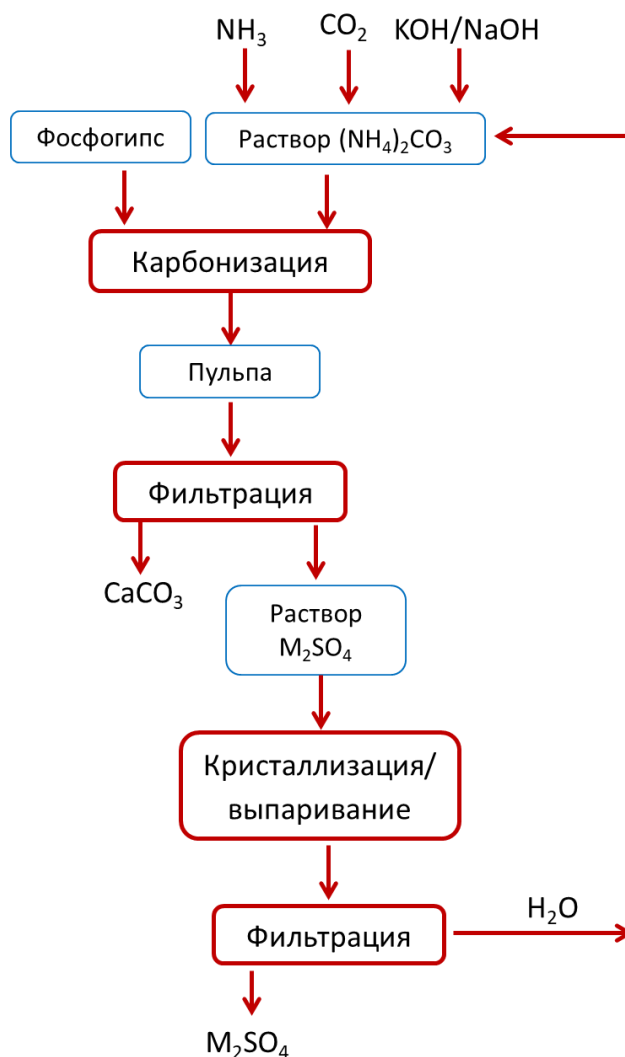


Рисунок 1.9 – Принципиальная схема газо-жидкостной карбонизации фосфогипса [103]

### 1.5.3. Анализ способов получения соединений РЗМ при карбонатной конверсии фосфогипса

Технологии карбонатной конверсии фосфогипса с целью увеличения глубины переработки могут быть дополнены извлечением ценных компонентов, например, РЗМ и/или солей стронция. За основу комплексной переработки фосфогипса взяты технические решения карбонатной конверсии, описанные в п. 1.5.2. В условиях карбонатной конверсии фосфогипса РЗМ переходят в карбонатный остаток вместе с соединениями кальция, железа, алюминия, стронция и других примесей, содержащихся в фосфогипсе [72].

Показано (рисунок 1.10), что последовательная переработка фосфогипса, включая его конверсию содовыми растворами, выщелачивание кальция в раствор хлоридом аммония из продукта термического разложения карбоната кальция технического сорта (фосфомела), может приводить к получению концентрата редкоземельных элементов и стронция с содержанием РЗМ и стронция до 4,5-5,1 и 9-10 % соответственно [70].

Вместо хлорида аммония ряд авторов предлагают использовать раствор сульфата аммония, получаемый как продукт конверсии фосфогипса. Технические решения, основанные на использовании сульфата аммония, отличаются только долей его оборота на растворение карбонатного остатка.

Концентрат с составом, близким по содержанию РЗМ, был получен авторами по схеме карбонатной конверсии фосфогипса с использованием карбоната аммония с той разницей, что проводили растворение собственно карбонатного остатка (рисунок 1.11) [2].

С целью выделения стронция из фосфогипса предложена схема. Показанная на рисунке 1.11, включающая дополнительную кислотную обработку концентрата РЗМ.

Другим направлением обращения с карбонатным остатком является его обработка растворами кислот. Обобщённая схема с применением кислотной обработки карбонатного остатка показана на рисунке 1.12.

Концентрат с массовой долей редкоземельных элементов 5-7 % получают из фосфогипса путем его карбонизации раствором карбоната аммония, переводом кальция и редкоземельных элементов в раствор обработкой продукта карбонизации азотной или соляной кислотами. Подходы к переработке фосфогипса по этой схеме отличаются способом карбонизации (использование карбоната аммония или соды), концентрацией кислоты на выщелачивание карбонатного остатка и количеством карбонатного остатка, направляемого на кислотную переработку [36, 111].

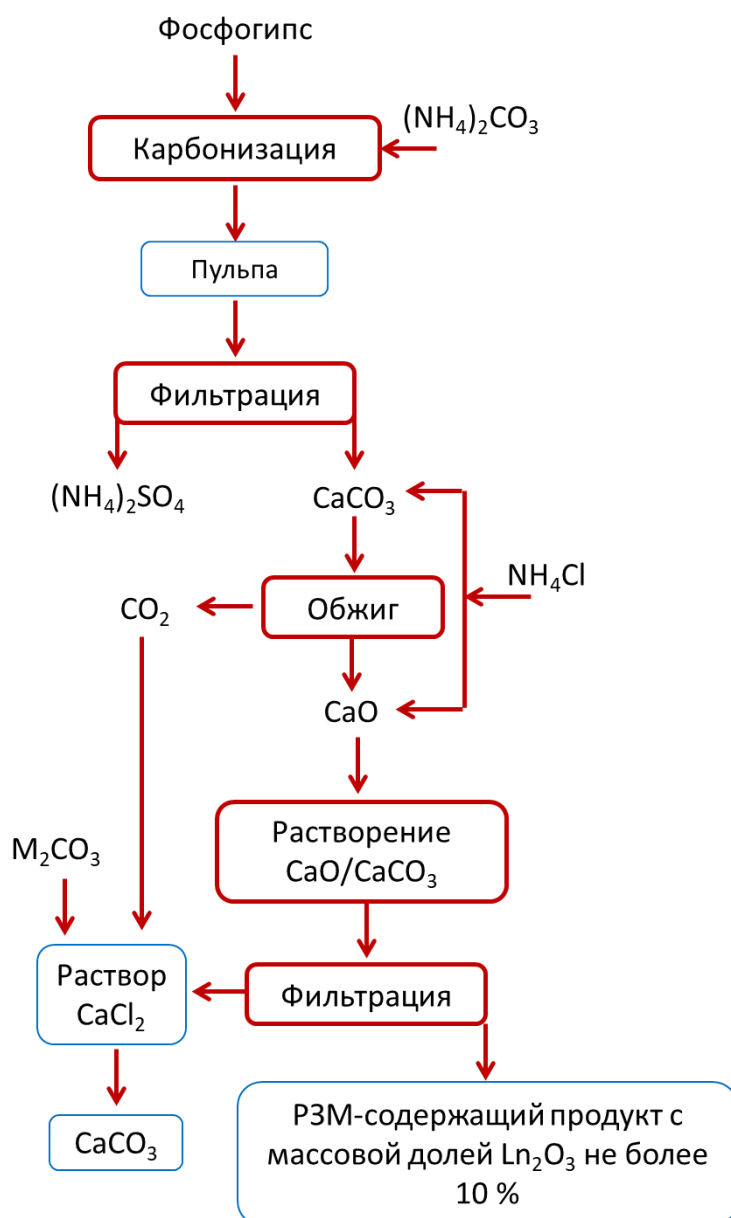


Рисунок 1.10 – Схема карбонатно-аммиачной конверсии фосфогипса с получением концентрата РЗМ [2, 32]

В способе [111] карбонатный остаток обрабатывают смесью азотной кислоты и нитрата кальция для повышения степени извлечения РЗМ в раствор. В способе [32] отмечена возможность и солянокислой обработки карбонатного остатка.

К недостаткам вышеописанных способов следует отнести многостадийность процесса, большие затраты на обжиг мела и последующий цикл растворение-осаждение. Тем не менее основным достоинством предложенных способов извлечения РЗМ при карбонатной конверсии фосфогипса является уменьшение количества отходов и выделение ценных компонентов.

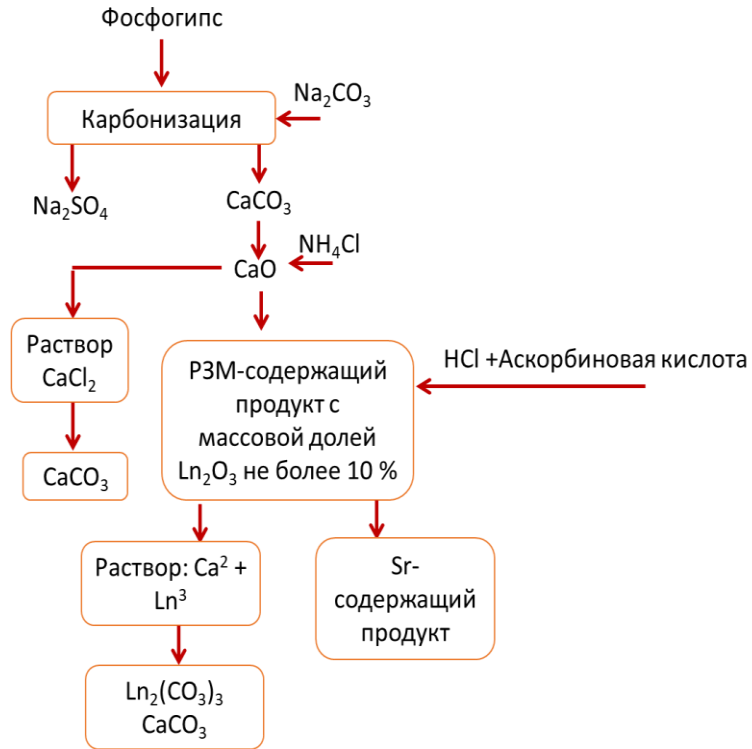


Рисунок 1.11 – Схема переработки фосфогипса с получением стронция и РЗМ [32]

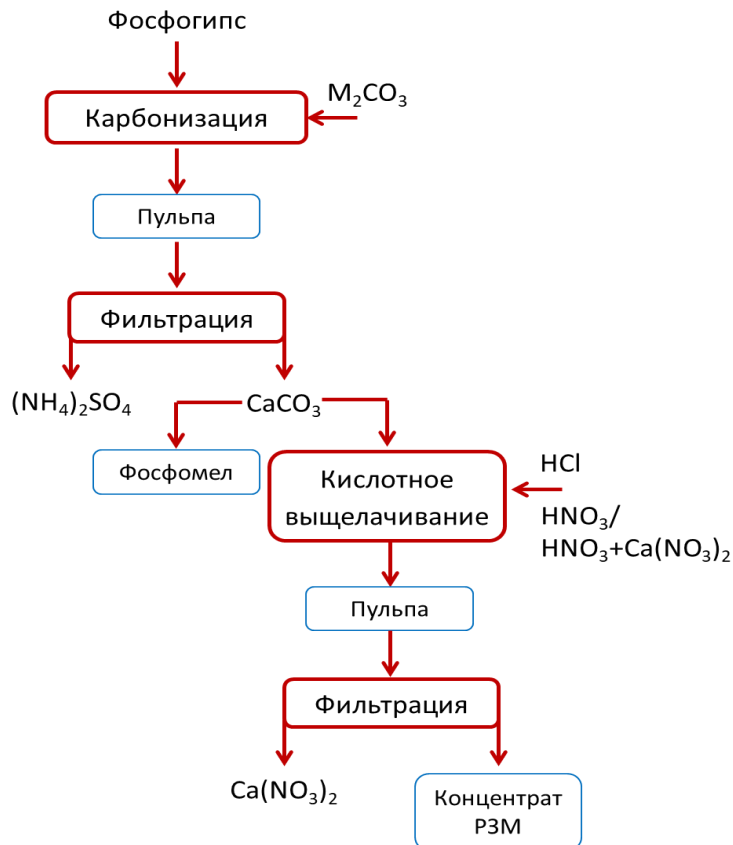


Рисунок 1.12 – Схема карбонатной конверсии фосфогипса с кислотной обработкой карбонатного остатка [2]

## 1.6. Выводы по главе 1

1. Фосфогипс получается при сернокислотной переработке фосфатного сырья при получении фосфорной кислоты, другой продукции химико-металлургического комплекса, например, соединений титана. При этом отвалов фосфогипса образуется большое количество. Это оказывает негативное влияние на окружающую среду. После переработки многих видов фосфатного сырья в фосфогипсе остаются редкоземельные металлы. В дальнейшем их можно оттуда извлечь, однако количество отвалов фосфогипса от этого не изменится.

2. Технология комплексной переработки фосфогипса включает в себя последовательное получение из него сульфата натрия, карбоната кальция, оксидов или солей редкоземельных элементов, углекислого стронция.

Условно в ней можно выделить две стадии:

*Стадия выделения* основных компонентов фосфогипса и получения товарной продукции на их основе, которая включают в себя следующие операции:

а) обработка фосфогипса содовым раствором или карбонатом аммония ( $\text{NH}_3 + \text{CO}_2$ ) с последующим разделением твердой и жидкой фаз;

б) выпарка жидкой фазы с получением товарного продукта – сульфата натрия или сульфата аммония;

в) прокаливанию твердой фазы от операции (а);

г) обработка твердой фазы от операции (в) хлоридом аммония и разделение твердой и жидкой фаз;

д) карбонизация жидкой фазы с получением товарного продукта – карбоната кальция ( $\text{CaCO}_3$  99 %, белизна 97 %).

*Стадия переработки* твердого остатка от операции (г) с получением соединений редкоземельных элементов и стронциевого концентрата с последующим получением из него углекислого стронция.

3. Приведенные технологические схемы переработки фосфогипса позволят выпускать ценную химическую продукцию, имеющую устойчивый спрос на рынке.

4. Сульфат натрия применяется при производстве синтетических моющих средств, стекла, в бумажной промышленности. Карбонат кальция в больших объемах применяется как наполнитель пластмасс, резины, бумаги, в лакокрасочной промышленности. Карбонат стронция используется для изготовления радиотехнических изделий, кинескопов, высокотемпературной керамики. Традиционные области использования неразделенных смесей редкоземельных элементов – металлургия, нефтехимия, производство специального стекла и керамики.

5. Обзор опубликованных способов переработки фосфогипса с получением ряда товарных продуктов, в том числе и концентрата редкоземельных элементов, показал, что основными недостатками данных приемов являются низкое содержание РЗМ в концентрате, длительность процесса, высокие энергозатраты на прокалку технического карбоната кальция и относительная громоздкость технологических схем. Видимо, поэтому ни один из предложенных способов не внедрен в производство.

6. Таким образом, разработка эффективной технологии переработки фосфогипса с получением концентрата редкоземельных элементов и другой востребованной продукции является актуальной и перспективной.



## ГЛАВА 2. ОБЪЕКТ, МЕТОДЫ И МЕТОДИКИ ПРОВЕДЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ

### 2.1 Объект исследования

#### 2.1.1. Фосфогипс, его состав и основные характеристики

Фосфогипс является основным побочным продуктом производства фосфорной кислоты ( $H_3PO_4$ ) путем разложения серной кислотой ( $H_2SO_4$ ) концентрированной суспензии измельченных фосфатных руд [71].

Осадочные фосфориты (также известные как фосфорит) составляют около 85-90 % мировых запасов и находятся во Флориде, Марокко и на Ближнем Востоке. Магматические фосфориты составляют оставшиеся 10-15 % мировых запасов. Встречается на Кольском полуострове (Россия) и в Бразилии. Фосфоритная порода широко варьируется по составу [50]. Апатит – основной фосфатный минерал большинства фосфатных месторождений [101].

В осадочных фосфоритах апатит встречается в аморфной форме – франколите. Франколит имеет сложный химический состав и может быть представлен формулой  $(Ca, Mg, Sr, Na)_{10}(PO_4, SO_4, CO_3) \cdot 6F_2(OH)_3$  [51].

В магматических фосфоритах апатит встречается в виде разновидности фторапатита  $Ca_{10}(PO_4) \cdot 6F_2$ . Фосфоритная порода также содержит следовые количества многих других элементов, включая торий, уран и редкоземельные элементы. Содержание редкоземельных элементов зависит от типа фосфатной породы [62, 63].

Осадочная фосфатная порода содержит 0,01-0,1 мас.% редкоземельных элементов, но также около 0,01 мас.% урана. Магматическая фосфоритная порода намного богаче редкоземельными элементами, чем осадочная фосфоритная порода (1-2 мас.%), и содержит лишь очень небольшое количество урана.

В зависимости от способа производства образующийся фосфогипс в основном состоит либо из дигидрата сульфата кальция,  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$  (гипс), либо из полугидрата сульфата кальция,  $CaSO_4 \cdot 0,5H_2O$ , а также содержит небольшие

количества кремнезема, фторидных соединений и непрореагировавшего фосфатного камня.

Редкие земли концентрируются в фосфогипсе при производстве фосфорной кислоты. Около 70-85 % редкоземельных элементов, изначально присутствовавших в фосфоритной породе, попадают в фосфогипс. Концентрации различных редкоземельных элементов в образце фосфогипса показаны в таблице 2.1 [33]. Средняя массовая доля редкоземельных элементов в фосфогипсе составляет 0,65 %.

Таблица 2.1 – Концентрация редкоземельных элементов в фосфогипсе по данным [33]

элемент	Концентрация, ppm	элемент	Концентрация, ppm
Y	180	Gd	98,7
La	1450	Tb	7,45
Ce	2310	Dy	45,5
Pr	235	Ho	7,37
Nd	899	Er	15,7
Sm	163	Tm	1,36
Eu	34,9	Yb	5,6
Sc	1,21	Lu	0,57

### 2.1.2. Синтез модельных образцов для исследования закономерностей растворения фосфатов РЗМ

Исследования кинетики растворения фосфатов РЗМ в карбонатных средах проводили на модельных объектах – фосфатах РЗМ, полученных методом неорганического синтеза из нитратов иттрия, церия, неодима, эрбия и иттербия. В работе использовали товарные гексагидрат нитрата церия, иттрия марки «ч.д.а.», пентагидрат нитрата эрбия марки «х.ч.».

Достоверность состава получаемых препаратов РЗМ подтверждена анализом получаемых осадков методами рентгеновской порошковой дифрактометрии и рентгенофлуоресцентного анализа. Выбор синтетических препаратов РЗМ обусловлен составом фосфогипса, который, помимо церия и иттрия содержит РЗМ среднетяжёлой группы, к которым относят неодим.

Поведение иттриевых РЗМ изучено на примере фосфата иттрия и фосфата иттербия.

Образование фосфата лантаноида протекает в соответствии с уравнением реакции (2.1):



и реализуется при температуре от 20 до 30 °С в условиях постоянного перемешивания при постепенном добавлении раствора фосфорной кислоты концентрацией 0,3 моль/л к слабокислоте раствору, содержащему 0,3 моль/л нитрата лантаноида.

В емкость, изготовленную из материала, упорного к действию кислот, и снабженную перемешивающим устройством с помощью насоса/дозировочного устройства подают раствор, содержащий 0,3 моль/дм<sup>3</sup> нитрата церия(III) или суммы нитратов РЗМ, имеющий температуру от 20 до 30 °С.

Для получения фосфата лантаноида уровень кислотности раствора нитрата лантаноида должен составлять от 1,0 до 1,5 единиц рН. Контроль его кислотности в единицах рН выполняют при помощи рН-метра рН-150 М или аналогичного устройства. При рН раствора, превышающем значение, указанное выше, добавляют при помощи бюретки раствор азотной кислоты концентрацией 0,3 моль/дм<sup>3</sup> до достижения необходимого уровня рН.

К подготовленному раствору нитрата лантаноида добавляют, при перемешивании, раствор, содержащий 0,3 моль/дм<sup>3</sup> фосфорной кислоты в объемном отношении 1:1,1. Перемешивание проводят при помощи устройства ES-8300 D или аналогичного оборудования со скоростью вращения вала мешалки 400 об./мин. Дозирование фосфорной кислоты выполняют при помощи перистальтического насоса или аналогичного устройства. Объемный расход фосфорной кислоты следует установить от 2 до 3 см<sup>3</sup>/мин. Количество раствора фосфорной кислоты должно обеспечивать избыток фосфорной кислоты по отношению к его стехиометрическому количеству 5 %.

После подачи всего объема фосфорной кислоты для созревания затравочной массы пульпу перемешивают от 8 до 10 часов при температуре от 20 до 30 °С. Фосфатная масса должна представлять собой мелкокристаллический продукт с размерами кристаллов менее 1 мкм и агрегатов от 1 до 100 мкм, средневзвешенный радиус агрегатов  $18 \pm 2$  мкм.

Перед процедурой отделения фосфата от маточного раствора пульпу не следует отстаивать во избежание слипания осадка.

По окончании созревания фосфат лантаноида отделяют от маточного раствора декантацией.

Отделенный от маточного раствора фосфат лантаноида промывают:

а) раствором, содержащим 0,1 моль/дм<sup>3</sup> фосфорной кислоты, в количестве 10 % от объема маточного раствора;

б) водой, объемом в три раза превышающем объем маточного раствора.

После промывки фосфат лантаноида высушивают при температуре от 50 до 100 °С. Для процедуры сушки рекомендуется использовать лабораторный сушильный шкаф. Фосфат лантаноида следует охладить до нормально-климатических условий (в условиях лабораторного эксперимента – в эксикаторе).

## **2.2. Общий подход к термодинамическому анализу растворимости фосфатов лантаноидов в карбонатных средах**

Термодинамический анализ растворимости фосфатов РЗМ в карбонатных средах проведён методом математического моделирования с использованием сведений об энергии Гиббса образования карбонатных комплексов иттрия и лантаноидов, вычисленных на основании литературных данных. Для оценки тепловых эффектов реакций с участием карбонатных комплексов использовано известное соотношение (2.2):

$$dG = dH - TS \quad (2.2)$$

Энтропия образования комплексных ионов рассчитана по эмпирическому уравнению Латимера-Пауэлла [91] (2.3):

$$S = \frac{1,5R \cdot \ln M \cdot 1,17 \cdot 10^4 \cdot |z|}{(r + x)^2} + 155 \quad (2.3)$$

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

Зависимость энергии Гиббса реакции от температуры рассчитана с применением уравнения Гиббса-Гельмгольца (2.4):

$$\Delta G = \Delta H + T \left( \frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_P, \quad (2.4)$$

интегрирование которого в интервале от 298 К до заданного значения температуры даёт уравнение расчёта зависимости энергии Гиббса от температуры (2.5):

$$\Delta_r G_T^\circ = \frac{T}{298} \cdot \Delta_r G_{298}^\circ - \frac{\Delta_r H_{298}^\circ}{298} \cdot (T - 298) \quad (2.5)$$

Зависимость константы равновесия реакции от температуры определена по известному уравнению изобары химической реакции.

### **2.3. Экспериментальное исследование закономерностей растворения фосфатов РЗМ**

Исследование закономерностей растворения фосфатов РЗМ в карбонатных средах выполнены в термостатируемом аппарате на установке HEL Auto-MATE Reactor System с регулируемой скоростью перемешивания и подачи реагентов.

Пробу фосфата растирали в ступке по ГОСТ 9147-80 или на механическом истирателе типа ИДА-175 или мельнице типа МРП до полного прохождения через сито с сеткой размером стороны ячейки в свету 0,074 мм и отправляли для проведения эксперимента.

Навеску исследуемого материала помещали в стеклянный сосуд, прибавляли раствор карбоната калия заданной концентрации и перемешивали при постоянной температуре. По окончании перемешивания твёрдую фазу отделяли фильтрованием на вакуумном фильтре. Фильтрацию вели при температуре эксперимента. Далее водный раствор анализировали на содержание в нём иттрия или лантаноидов, а остаток высушивали до постоянной массы и взвешивали.

Таким образом, контроль степени извлечения в раствор вели как весовым методом по убыли массы фосфата лантаноида, так и по концентрации лантаноида в водном растворе.

Раствор карбоната калия готовили путём растворения рассчитанного количества препарата марки х.ч. в дистиллированной воде.

Эксперименты с пробами фосфогипса выполнены по вышеописанной методике с той разницей, что контроль степени извлечения вели только по содержанию суммы РЗМ в водном растворе.

Степень извлечения РЗМ в раствор вычисляли по уравнению (2.6):

$$E_{Ln} = \frac{C_{Ln} \cdot V_{p-p} \cdot M_{LnPO_4}}{m_i} = 1 - \frac{m_k}{m_i}, \quad (2.6)$$

где  $C_{Ln}$  – молярная концентрация ионов лантаноидов в конечном растворе, моль/л;  $V_{p-p}$  – объем раствора, л;  $M_{LnPO_4}$  – молярная масса фосфата лантаноида, г/моль;  $m_i$  – исходная масса навески фосфата лантаноида, г,  $m_k$  – конечная масса навески фосфата лантаноида, г.

## 2.4. Методы и методики анализов

### 2.4.1. Контроль влажности препаратов РЗМ

*Влажность препаратов фосфатов РЗМ* определяли гравиметрическим методом, основанным на измерении потери массы воды путем высушивания анализируемой пробы при температуре  $(105 \pm 5)^\circ\text{C}$  в сушильном шкафу до постоянной массы. Массовую долю воды ( $\omega_{H_2O}$ ) вычисляли по формуле (2.7):

$$\omega_{H_2O} = \frac{(m - m_1)}{(m - m_2)} \cdot 100, \quad (2.7)$$

где  $m$  – масса сухого стаканчика с анализируемой пробой, г;  $m_1$  – масса сухого стаканчика с анализируемой пробой после высушивания, г;  $m_2$  – масса пустого сухого стаканчика, г; 100 – коэффициент пересчета результатов в проценты.

Вычисления проводят до второго знака после запятой. За результат анализа принимают среднее арифметическое результатов двух параллельных определений, допускаемые расхождения между которыми не должны превышать

0,1 % при доверительной вероятности  $P = 0,95$ . Влажность воздушно-сухой пробы не превышала 1 %.

#### **2.4.2. Анализ содержания РЗМ в твёрдых образцах**

*Анализ фосфатов РЗМ выполняли методом рентгенофлуоресценции на приборе EPSILON-3. Метод основан на регистрации и анализе спектра характеристического рентгеновского излучения при облучении исследуемой пробы потоком квантов рентгеновского диапазона. В очищенную кювету помещают исходный запрессованный в таблетку материал. Поверхность таблетки визуально контролируют на чистоту и целостность. Измеряют интенсивность сигнала прибора по спектральной линии К- $\alpha$ , характерной для данного РЗМ. По методу градуировочного графика определяют содержание элемента в пробе.*

Для приготовления градуировочных образцов пробы препаратов РЗМ известного состава измельчают до крупности 0,074 мм и прессуют в таблетку. Градуировку производят не менее чем по 10 пробам, охватывающим весь диапазон массовой доли элемента. Градуировочные пробы готовят и измеряют в соответствии с методикой подготовки массива градуировочных проб и определения уравнений связи. Уравнения связи рассчитывают методом Лукаса-Туса с применением метода множественной регрессии (наименьших квадратов).

#### **2.4.3. Анализ водных растворов на содержание РЗМ**

Концентрацию РЗМ в водных растворах определяли методом прямого комплексонометрического титрования редкоземельных металлов по ГОСТ 25702.10-83 при рН 5,4. В качестве комплексона рекомендуется использовать диэтилентриаминпентауксусную кислоту, металиндикатор – арсеназо III. Анализ ведут в среде ацетатного буферного раствора с рН = 4,5.

При содержании суммы РЗМ не более 0,01 моль/л, применяли фотометрический анализ. Метод основан на фотоколориметрическом определении РЗМ с арсеназо III. Анализ ведут в среде ацетатного буферного раствора с рН= 3,0. Концентрацию РЗМ в растворе определяют методом градуировочного графика на основании измеренной оптической плотности.

## 2.5. Выводы по главе 2

1. Проведен анализ состава и основных характеристик фосфогипса, проведен синтез модельных образцов для исследования закономерностей растворения фосфатов редкоземельных металлов.

2. Термодинамический анализ растворимости фосфатов редкоземельных металлов в карбонатных средах проведён методом математического моделирования с использованием сведений об энергии Гиббса образования карбонатных комплексов иттрия и лантаноидов, вычисленных на основании литературных данных.

3. Исследование закономерностей растворения фосфатов РЗМ в карбонатных средах выполнены в термостатируемом аппарате на установке HEL Auto-MATE Reactor System с регулируемой скоростью перемешивания и подачи реагентов.

4. Влажность препаратов фосфатов РЗМ определяли гравиметрическим методом, анализ фосфатов РЗМ выполняли методом рентгенофлуоресценции на приборе EPSILON-3, концентрацию РЗМ в водных растворах выполняли методом прямого комплексометрического титрования редкоземельных металлов по ГОСТ 25702.10-83 при pH 5,4.

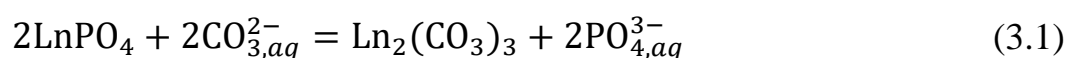


## ГЛАВА 3. КАРБОНИЗАЦИЯ ФОСФАТОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

### 3.1. Термодинамическое обоснование карбонизации фосфатов РЗМ

#### 3.1.1. Анализ взаимодействия фосфатов лантаноидов с карбонатом

Основной формой существования лантаноидов в фосфогипсе являются фосфаты трёхвалентных металлов. При карбонатной конверсии фосфогипса можно предположить протекание реакций образования карбонатов лантаноидов (3.1):



и их соосаждение с карбонатом кальция в составе фосфомела.

С использованием литературных данных [40], приведённых в таблицах 3.1 и 3.2 произведён расчёт изменения энергии Гиббса образования карбонатов РЗМ из их фосфатов. Результаты вычислений показаны на рисунке 3.1.

Таблица 3.1 – Термодинамические характеристики образования карбонатов лантаноидов

элемент	$\Delta_f G_{298}^\circ$ , кДж/моль	$\Delta_f H_{298}^\circ$ , кДж/моль	элемент	$\Delta_f G_{298}^\circ$ , кДж/моль	$\Delta_f H_{298}^\circ$ , кДж/моль
Y	-2960,21	-3476,74	Gd	-2901,61	-3397,66
La	-2948,58	-3444,10	Tb	-2911,16	-3419,83
Ce	-2933,54	-3431,55	Dy	-2904,64	-3419,00
Pr	-2938,98	-3439,92	Ho	-2954,58	-3466,70
Nd	-2923,03	-3420,67	Er	-2924,67	-3441,59
Sm	-2906,37	-3408,96	Tm	-2922,97	-3439,92
Eu	-2738,46	-3247,45	Yb	-2871,67	-3379,67

Отрицательное значение изменения энергии Гиббса, находящееся в пределах от  $-150$  до  $-500$  кДж/моль, свидетельствует о возможности протекания реакции образования карбонатов иттрия и лантаноидов при карбонизации фосфатов. Реакция является эндотермической, изменение энтальпии составляет от

270 до 540 кДж/моль, и при росте температуры равновесие будет смещаться в сторону продуктов реакции. Интегрирование уравнения Гиббса-Гельмгольца (2.4) в интервале от 298 К до заданного значения температуры  $T$  даёт уравнение расчёта зависимости энергии Гиббса от температуры (2.5).

Таблица 3.2 – Термодинамические характеристики образования фосфатов лантаноидов

элемент	$\Delta_f G_{298}^\circ$ , кДж/моль	$\Delta_f H_{298}^\circ$ , кДж/моль	элемент	$\Delta_f G_{298}^\circ$ , кДж/моль	$\Delta_f H_{298}^\circ$ , кДж/моль
Y	-1889,65	-2004,97	Gd	-1772,13	-1886,98
La	-1797,2	-1912,51	Tb	-1788,45	-1903,72
Ce	-1815,86	-1931,78	Dy	-1792,04	-1907,9
Pr	-1690,7	-1976,52	Ho	-1810,02	-1924,64
Nd	-1727,6	-1842,22	Er	-1822,04	-1937,19
Sm	-1759,54	-1878,62	Tm	-1813,41	-1928,82
Eu	-1666,27	-1786,57	Yb	-1770,37	-1882,8

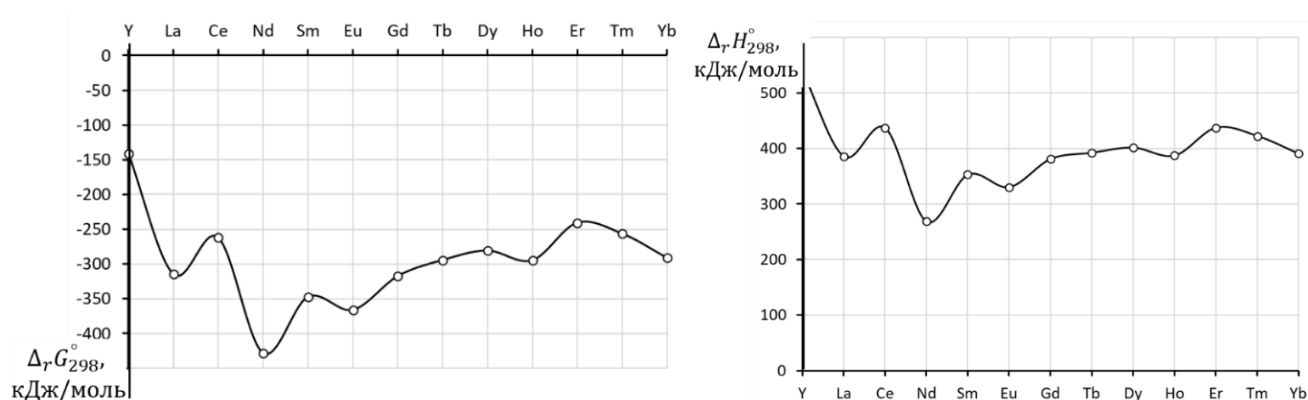
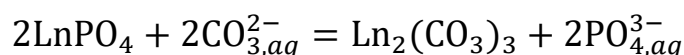


Рисунок 3.1 – Зависимости изменения энергии Гиббса и энтальпии реакции



Анализ изменения энергии Гиббса в зависимости от температуры представлен на рисунке 3.2.

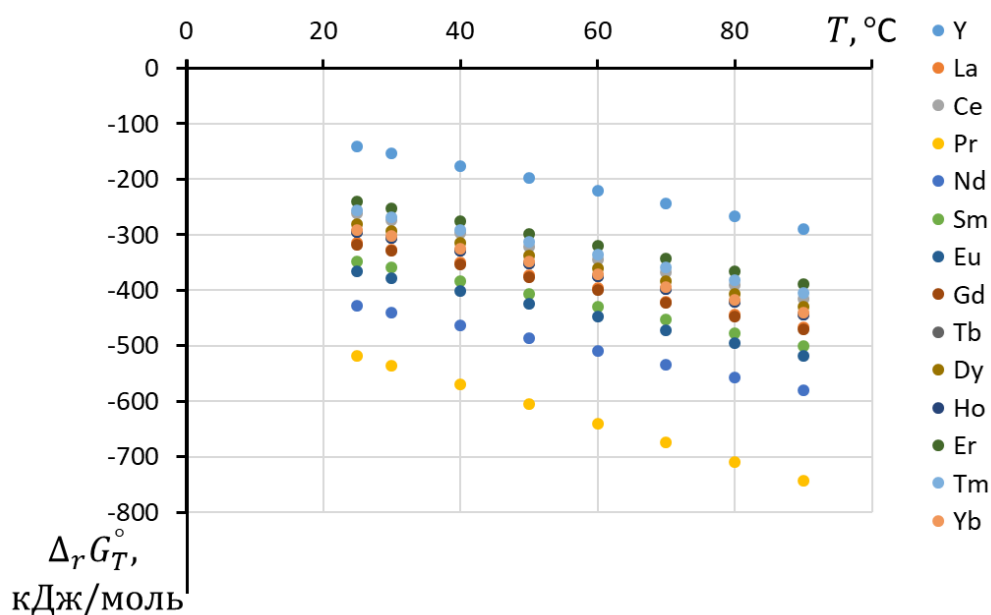


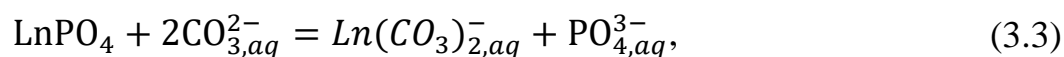
Рисунок 3.2 – Зависимость изменения энергии Гиббса получения карбонатов лантаноидов из их фосфатов от температуры

Известно [34], что скандий способен образовывать растворимые карбонатные комплексы состава  $[\text{Sc}(\text{CO}_3)_2]^-$  и  $[\text{ScCO}_3]^+$ , прочность которых сопоставима с прочностью аналогичных сульфатных комплексов. Также показана возможность растворения карбонатов РЗМ при действии избытка карбоната аммония или калия [108].

Согласно Пирсону [90] все редкоземельные элементы относятся к классу «жестких» кислот и наиболее прочные и устойчивые комплексы  $\text{Ln}^{3+}$  образуют с «жесткими» основаниями, к которым в том числе относят карбонат-, фосфат- и сульфат-анионы. Образованию комплексов лантаноидов с неорганическими кислородсодержащими анионами, способствует формирование высокоэнергетичных Ln-O связей. Состав фосфатных комплексов описывает формула  $[\text{Ln}(\text{H}_x\text{PO}_4)_y]^{3-y(3-x)}$ , где  $x$  и  $y$  принимают значения 1 или 2 [67].

Наличие в составе комплекса гидрофосфат иона исключает его образование в щелочных средах, которые неизбежны при карбонатной конверсии фосфогипса. Можно предположить возможность образования растворимых карбонатных комплексов иттрия и лантаноидов по реакциям 3.2 и 3.3:

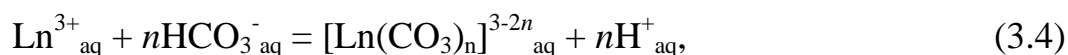




для которых расчёт изменения энергии Гиббса должен свидетельствовать о возможности растворения фосфатов РЗМ с образованием растворимых карбонатных комплексов.

Вероятность получения гидрокарбонатных комплексов мала, т.к. из данных литературы [54, 61, 69, 105] известно, что их устойчивость весьма невелика по сравнению с моно- и бикарбонатными комплексами. По этой причине образование гидрокарбонатных комплексов, не устойчивых в щелочной среде, характерной для карбонатной конверсии фосфогипса не рассмотрена.

Для расчёта направления протекания процесса необходимы сведения об энергиях Гиббса образования карбонатных комплексов РЗМ, отсутствующие в распространённых базах данных, например, в [43]. Энергии Гиббса образования карбонатных комплексов иттрия и лантаноидов были вычислены на основании литературных сведений о константах равновесия реакций [54, 61, 104] (3.4):



по данным о константах устойчивости комплексов состава  $[\text{Ln}(\text{CO}_3)_n]^{3-2n}_{\text{aq}}$ , полученным на основании изучения экстракционных равновесий с трибутилфосфатом в карбонатных средах [52, 76, 77, 80, 81] и по результатам потенциометрических и ЯМР-исследований [68, 70-73, 76, 77, 80-86, 88].

Следует отметить, что значения концентрационных констант устойчивости карбонатных комплексов РЗМ в достаточной мере зависят от способа их получения, а данные по термодинамическим константам отличаются в зависимости от метода расчёта коэффициентов активности, использованного авторами, в том числе в пределах одного и того же источника. Это обстоятельство отмечено, например, в работе [84] при расчёте константы устойчивости монокарбонатного комплекса европия, а также в работе [104]. Данные о константах устойчивости из различных источников были систематизированы и скомпилированы к среднему значению, приведённому в таблице 3.3.

Таблица 3.3 – Константы устойчивости карбонатных комплексов РЗМ:  $\text{LnCO}_3^+$  -  $K_1$  и  $\text{Ln}(\text{CO}_3)_2^-$  -  $K_2$ , приведённые к температуре 25 °С

Элемент	$\ln K_1$	$\ln K_2$	Элемент	$\ln K_1$	$\ln K_2$
Y	-18,54	-30,62	Gd	-17,96	-30,16
La	-16,81	-27,17	Tb	-18,19	-30,16
Ce	-17,27	-28,78	Dy	-18,31	-30,39
Pr	-17,38	-28,90	Ho	-20,49	-30,62
Nd	-17,50	-29,01	Er	-18,54	-30,85
Sm	-17,96	-29,47	Tm	-18,65	-31,08
Eu	-18,19	-29,70	Yb	-18,77	-31,32
			Lu	-18,88	-31,78

Энергия Гиббса образования карбонатного комплекса вычислена по закону Гесса. Для реакции



$$\Delta_{r1} G_{298}^\circ = [\Delta_f G_{298}^\circ(\text{CO}_{3,aq}^{2-}) + \Delta_f G_{298}^\circ(\text{Ln}_{aq}^{3+})] - \Delta_f G_{298}^\circ(\text{LnCO}_{3,aq}^+) \quad (3.6)$$

Откуда

$$\Delta_f G_{298}^\circ(\text{LnCO}_{3,aq}^+) = [\Delta_f G_{298}^\circ(\text{CO}_{3,aq}^{2-}) + \Delta_f G_{298}^\circ(\text{Ln}_{aq}^{3+})] - \Delta_{r1} G_{298}^\circ, \quad (3.7)$$

а с учётом уравнения связи энергии Гиббса и термодинамической константы равновесия

$$\Delta_r G_{298}^\circ = -RT \cdot \ln K \quad (3.8)$$

$$\Delta_f G_{298}^\circ(\text{LnCO}_{3,aq}^+) = [\Delta_f G_{298}^\circ(\text{CO}_{3,aq}^{2-}) + \Delta_f G_{298}^\circ(\text{Ln}_{aq}^{3+})] + RT \cdot \ln K_1 \quad (3.9)$$

Для реакции



$$\Delta_{r2} G_{298}^\circ = [2\Delta_f G_{298}^\circ(\text{CO}_{3,aq}^{2-}) + \Delta_f G_{298}^\circ(\text{Ln}_{aq}^{3+})] - \Delta_f G_{298}^\circ(\text{Ln}(\text{CO}_3)_2^-, aq). \quad (3.11)$$

Откуда

$$\Delta_f G_{298}^\circ(\text{Ln}(\text{CO}_3)_2^-, aq) = [2\Delta_f G_{298}^\circ(\text{CO}_{3,aq}^{2-}) + \Delta_f G_{298}^\circ(\text{Ln}_{aq}^{3+})] - \Delta_{r2} G_{298}^\circ, \quad (3.12)$$

а с учётом уравнения связи энергии Гиббса и термодинамической константы равновесия (3.13):

$$\Delta_r G_{298}^\circ = -RT \cdot \ln K \quad (3.13)$$

$$\Delta_f G_{298}^\circ(\text{Ln}(\text{CO}_3)_{2,aq}^-) = [\Delta_f G_{298}^\circ(\text{CO}_3^{2-}) + \Delta_f G_{298}^\circ(\text{Ln}_{aq}^{3+})] + RT \cdot \ln K_2 \quad (3.14)$$

Результаты вычислений энергии Гиббса образования карбонатных комплексов РЗМ показаны в таблице 3.4.

Таблица 3.4 – Изменение энергии Гиббса образования карбонатных комплексов РЗМ

Элемент	$\Delta_f G_{298}^\circ(\text{LnCO}_3^+, aq)$ , кДж/моль	$\Delta_f G_{298}^\circ(\text{Ln}(\text{CO}_3)_{2,aq}^-)$ , кДж/моль
Y	-1262,2	-1819,74
La	-1252,11	-1805,38
Ce	-1245,73	-1801,84
Pr	-1248,74	-1804,85
Nd	-1241,05	-1797,16
Sm	-1233,86	-1789,97
Eu	-1150,48	-1706,59
Gd	-1231,48	-1789,30
Tb	-1236,82	-1794,08
Dy	-1233,85	-1791,34
Ho	-1264,24	-1816,93
Er	-1244,43	-1802,54
Tm	-1243,87	-1802,26
Yb	-1218,51	-1777,18
Lu	-1205,8	-1765,34

Для оценки влияния температуры на протекание реакций комплексообразования необходимы данные об энтальпиях образования компонентов системы. Следует отметить, что сведения о тепловых эффектах образования карбонатных комплексов иттрия и лантаноидов в литературе отсутствуют. Поэтому для оценки энтальпии образования карбонатных комплексов РЗМ использовано известное соотношение  $dG = dH - TS$ .

Энтропия образования комплексных ионов рассчитана по эмпирическому уравнению Латимера-Пауэлла (2.3). Сведения о термодинамических радиусах

иттрия и лантаноидов заимствованы из [102], термодимический радиус карбонат-иона принят равным 155 пм [33]. Результаты расчёта энтропии и теплового эффекта образования карбонатных комплексов иттрия и лантаноидов приведены в таблице 3.5.

Таблица 3.5 – Расчёт энтропии и теплового эффекта образования карбонатных комплексов иттрия и лантаноидов

Ln	$r(\text{Ln}), \text{ пм}$	$\text{LnCO}_3^+_{3,aq}$		$\text{Ln}(\text{CO}_3)^-_{2,aq}$	
		$S_{298}^\circ,$ Дж/(моль·К)	$\Delta_f H_{298}^\circ,$ кДж/моль	$S_{298}^\circ,$ Дж/(моль·К)	$\Delta_f H_{298}^\circ,$ кДж/моль
Y	90	160,0	-1214,5	159,9	-1772,1
La	103	159,9	-1204,5	231,4	-1736,4
Ce	102	160,0	-1198,1	232,9	-1732,4
Pr	99	160,0	-1201,1	237,8	-1734,0
Nd	98,3	160,1	-1193,3	239,2	-1725,9
Sm	95,8	160,2	-1186,1	244,0	-1717,3
Eu	94,7	160,2	-1102,7	246,2	-1633,2
Gd	93,8	160,2	-1183,7	248,2	-1715,3
Tb	92,3	160,3	-1189,1	251,4	-1899,2
Dy	91,2	160,3	-1186,1	254,0	-1715,7
Ho	90,1	160,4	-1216,4	256,5	-1740,5
Er	89	160,4	-1196,6	259,2	-1725,3
Tm	88	160,5	-1196,1	261,7	-1724,3
Yb	86,8	160,5	-1170,7	265,0	-1698,2
Lu	86,1	160,5	-1158,0	266,9	-1685,8

Результаты расчёта изменения энергии Гиббса и теплового эффекта образования карбонатных комплексов РЗМ при реакции фосфата лантаноида с карбонат-ионом по уравнениям (3.3) и (3.4) показаны в таблице 3.6.

Обе реакции протекают с уменьшением энергии Гиббса, что свидетельствует о самопроизвольности образования карбонатных комплексов, следовательно, о возможности растворения фосфатов РЗМ в карбонатных средах. Образование бикарбонатного комплекса протекает с несколько меньшими значениями энергии Гиббса, и тепловым эффектом, что свидетельствует о более вероятном образовании отрицательных комплексов РЗМ. Влияние температуры

на растворение фосфатов РЗМ с образованием карбонатных комплексов показано на рисунках 3.3 и 3.4.

Таблица 3.6 – Изменение энергии Гиббса и тепловой эффект реакции растворения фосфатов РЗМ в карбонатных средах

Ln	$\text{LnCO}_3^+_{3,aq}$		$\text{Ln}(\text{CO}_3)^-_{2,aq}$	
	$\Delta_{r1}G^\circ_{298}$ , кДж/моль	$\Delta_{r1}H^\circ_{298}$ , кДж/моль	$\Delta_{r2}G^\circ_{298}$ , кДж/моль	$\Delta_{r2}H^\circ_{298}$ , кДж/моль
Y	-116,47	1926,23	-146,41	2045,30
La	-198,83	2239,64	-224,49	1707,67
Ce	-173,79	2233,48	-202,30	1699,13
Pr	-301,96	2238,87	-330,47	1705,93
Nd	-257,36	2227,32	-285,87	1694,78
Sm	-218,24	2222,82	-246,75	1691,69
Eu	-228,12	2144,71	-256,63	1614,22
Gd	-203,27	2213,93	-233,49	1682,33
Tb	-192,29	2230,78	-221,94	1520,67
Dy	-185,73	2232,93	-215,66	1703,34
Ho	-198,13	2250,25	-223,22	1726,22
Er	-166,31	2244,96	-196,81	1716,29
Tm	-174,38	2243,87	-205,17	1715,65
Yb	-192,05	2208,99	-223,13	1681,44

Обращает внимание более выраженный, по сравнению с получением карбоната, эндотермический эффект реакций, протекающих с образованием карбонатных комплексов, следовательно, большее смещение равновесия в сторону растворения фосфата РЗМ при повышении температуры.

Учитывая, что собственно карбонатную конверсию фосфогипса рекомендуют вести при температуре не менее 80 °С, представляется необходимым провести анализ влияния температуры как на реакцию образования карбонатов РЗМ, так и на реакции, протекающие с образованием карбонатных комплексов (рисунок 3.5).



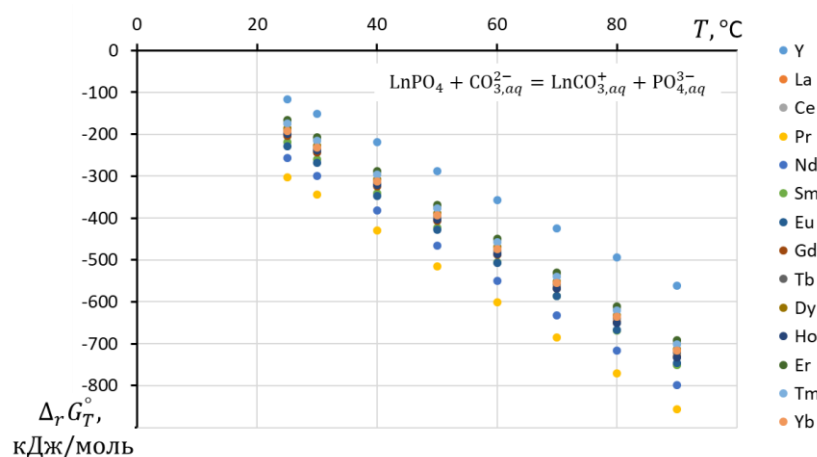


Рисунок 3.3 – Зависимость изменения энергии Гиббса растворения фосфатов лантаноидов в карбонатных средах с образованием монокарбонатного комплекса

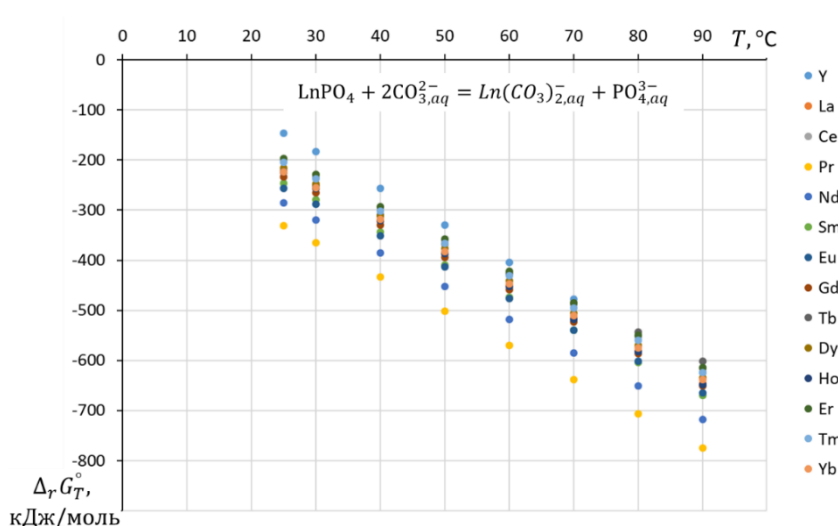
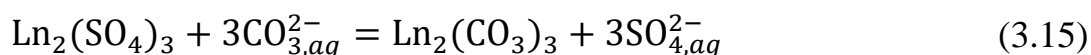


Рисунок 3.4 – Зависимость изменения энергии Гиббса растворения фосфатов лантаноидов в карбонатных средах с образованием бикарбонатного комплекса

При обычных условиях более вероятно образование карбонатов РЗМ, однако, по мере увеличения температуры, более интенсивно протекают реакции, сопровождающиеся образованием карбонатных комплексов.

### 3.1.2. Анализ взаимодействия сульфатов лантаноидов с карбонатом

Учитывая специфику образования фосфогипса при переработке фосфатного сырья сернокислотным методом, возможно существование РЗМ в составе фосфогипса в виде сульфатов [71], при карбонатной конверсии фосфогипса можно предположить протекание реакций образования карбонатов лантаноидов (3.15).



И их соосаждение с карбонатом кальция в составе фосфомела.

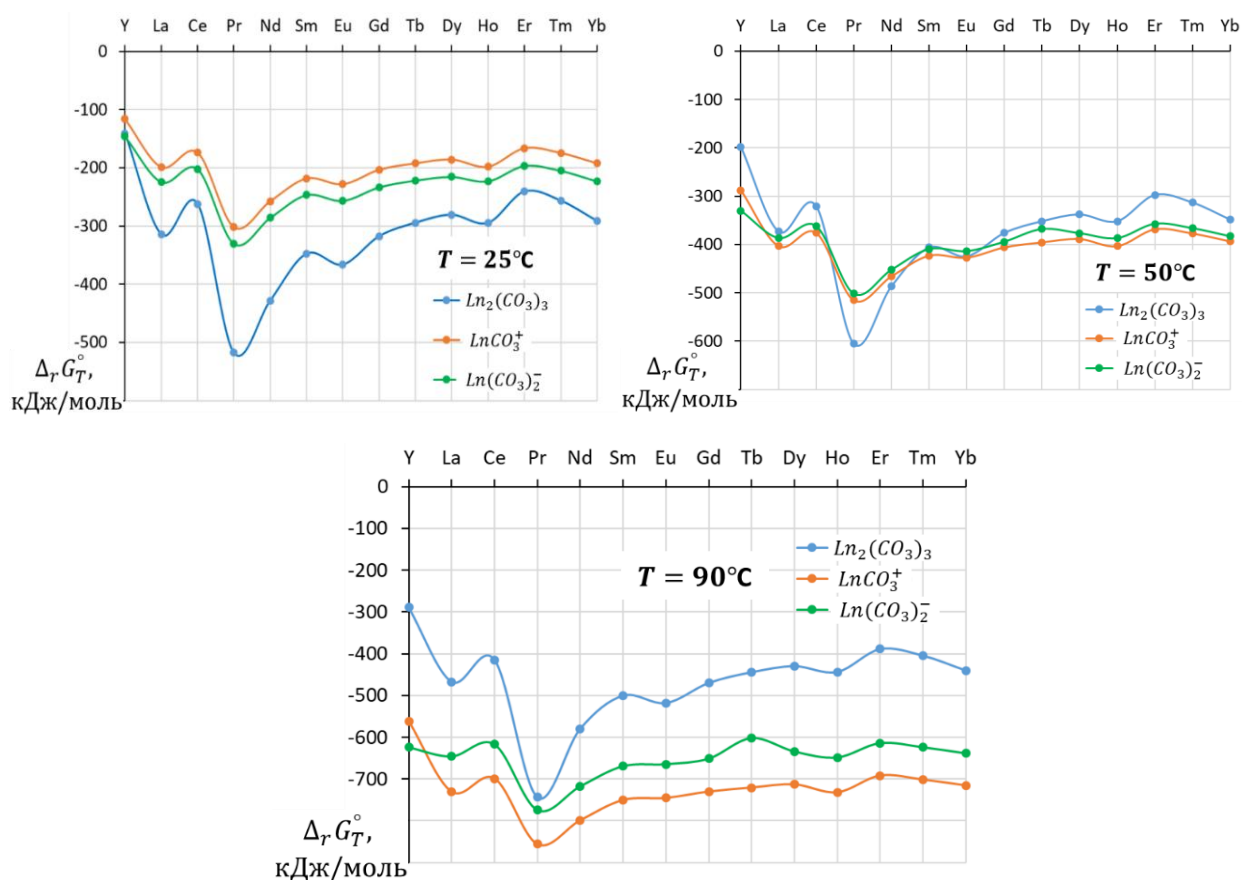
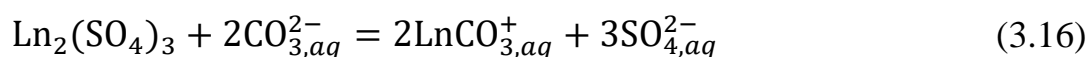


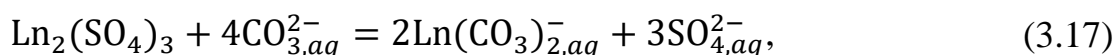
Рисунок 3.5 – Влияние температуры на образование карбонатных соединений РЗМ (для температур 25, 50 и 90 °С)

С использованием литературных данных [43] произведён расчёт изменения энергии Гиббса образования карбонатов РЗМ из их сульфатов. Результаты вычислений показаны в таблице 3.7.

Изменение энергии Гиббса реакции конверсии сульфатов близко к нулю, что свидетельствует о малой вероятности протекания этого процесса, причём температура на направление протекания реакции будет влиять крайне незначительно ввиду отсутствия значимого теплового эффекта.

Можно предположить образование растворимых карбонатных комплексов иттрия и лантаноидов по реакциям (3.16) и (3.17):





Для данных реакций расчёт изменения энергии Гиббса должен свидетельствовать о возможности растворения фосфатов РЗМ с образованием растворимых карбонатных комплексов. Для математического моделирования использованы термодинамические данные из [43] и таблиц 3.4 и 3.5. Результаты расчётов показаны в таблице 3.8.

Таблица 3.7 – Изменение энергии Гиббса и тепловой эффект реакции образования карбонатов РЗМ из их сульфатов

элемент	$\Delta_r G_{298}^\circ$ , кДж/моль	$\Delta_r H_{298}^\circ$ , кДж/моль	элемент	$\Delta_r G_{298}^\circ$ , кДж/моль	$\Delta_r H_{298}^\circ$ , кДж/моль
Y	-0,005	0,000	Gd	0,002	-0,001
La	0,002	-0,001	Tb	0,000	-0,001
Ce	-0,004	-0,001	Ho	0,002	-0,001
Pr	0,004	-0,001	Er	-0,004	-0,001
Nd	-0,004	-0,001	Tm	-0,003	-0,001
Sm	0,004	0,000	Yb	0,002	0,000
Eu	0,001	-0,001			

Обе реакции протекают с уменьшением энергии Гиббса, что свидетельствует о самопроизвольности образования карбонатных комплексов, следовательно, о возможности растворения сульфатов РЗМ в карбонатных средах. Образование бикарбонатного комплекса протекает с меньшим значением энергии Гиббса.

Эндотермический эффект растворения сульфата РЗМ в карбонатных средах позволяет прогнозировать рост растворимости по мере увеличения температуры, что подтверждается результатом расчётов, показанном на рисунках 3.6 и 3.7.

Более выраженный эндотермический эффект, который характерен для реакции образования бикарбоната, позволяет предположить, что по мере повышения температуры преимущественно образуется анионный комплекс иттрия или лантаноидов (рисунок 3.8).

Таблица 3.8 – Изменение энергии Гиббса и тепловой эффект реакции растворения сульфатов РЗМ в карбонатных средах

Элемент	$\text{LnCO}_3^+_{3,aq}$		$\text{Ln}(\text{CO}_3)_2^-_{2,aq}$	
	$\Delta_{r1}G^\circ_{298}$ , кДж/моль	$\Delta_{r1}H^\circ_{298}$ , кДж/моль	$\Delta_{r2}G^\circ_{298}$ , кДж/моль	$\Delta_{r2}H^\circ_{298}$ , кДж/моль
Y	-91,80	371,04	-151,67	609,17
La	-83,25	358,55	-134,58	647,88
Ce	-85,53	358,78	-142,54	643,34
Pr	-86,10	361,18	-143,12	648,58
Nd	-86,67	357,34	-143,69	645,52
Sm	-88,95	360,05	-145,96	651,05
Eu	-90,09	365,33	-147,12	657,62
Gd	-88,95	353,57	-149,39	643,63
Tb	-90,09	365,08	-149,39	658,15
Ho	-101,49	357,17	-151,68	662,37
Er	-91,80	371,70	-152,81	667,63
Tm	-92,37	371,18	-153,95	668,01
Yb	-92,94	361,68	-155,09	659,85

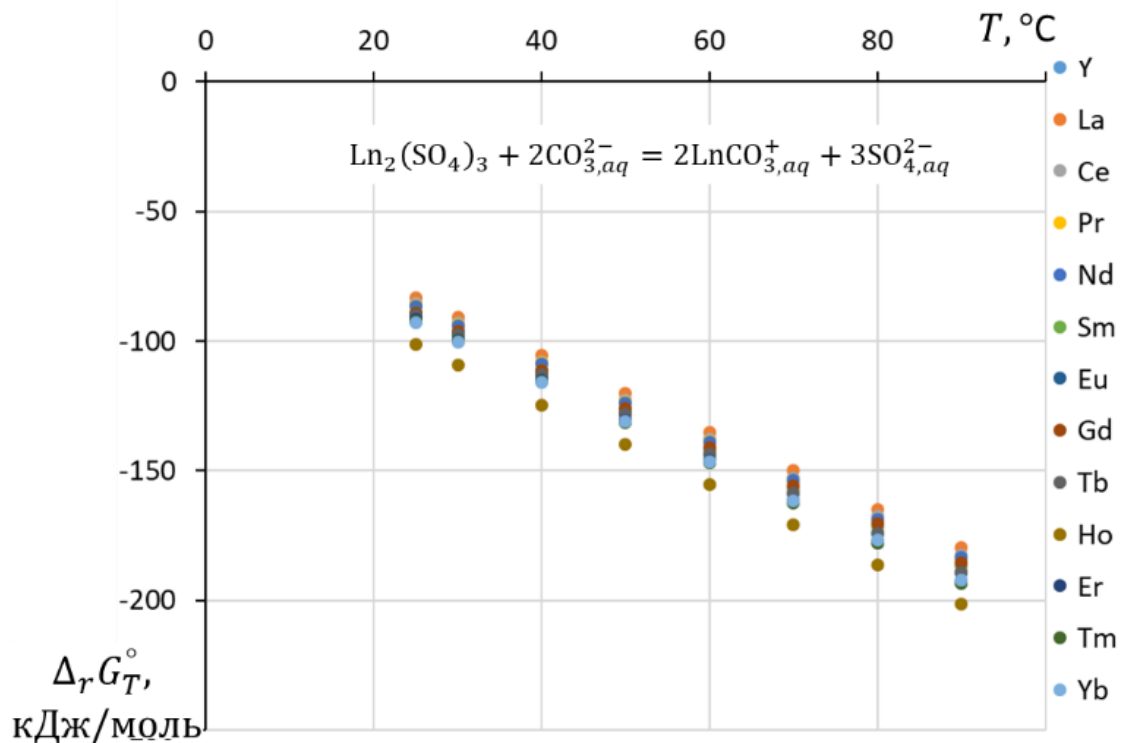


Рисунок 3.6 – Зависимость изменения энергии Гиббса растворения сульфатов лантаноидов с образованием  $\text{LnCO}_3^+_{3,aq}$

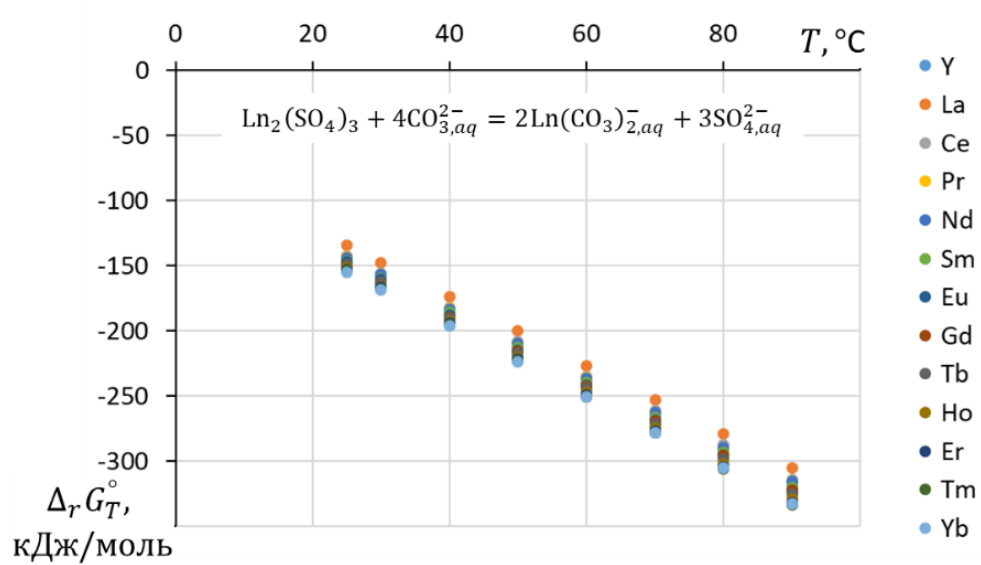


Рисунок 3.7 – Зависимость изменения энергии Гиббса растворения сульфатов лантаноидов с образованием  $\text{Ln}(\text{CO}_3)_2^-$

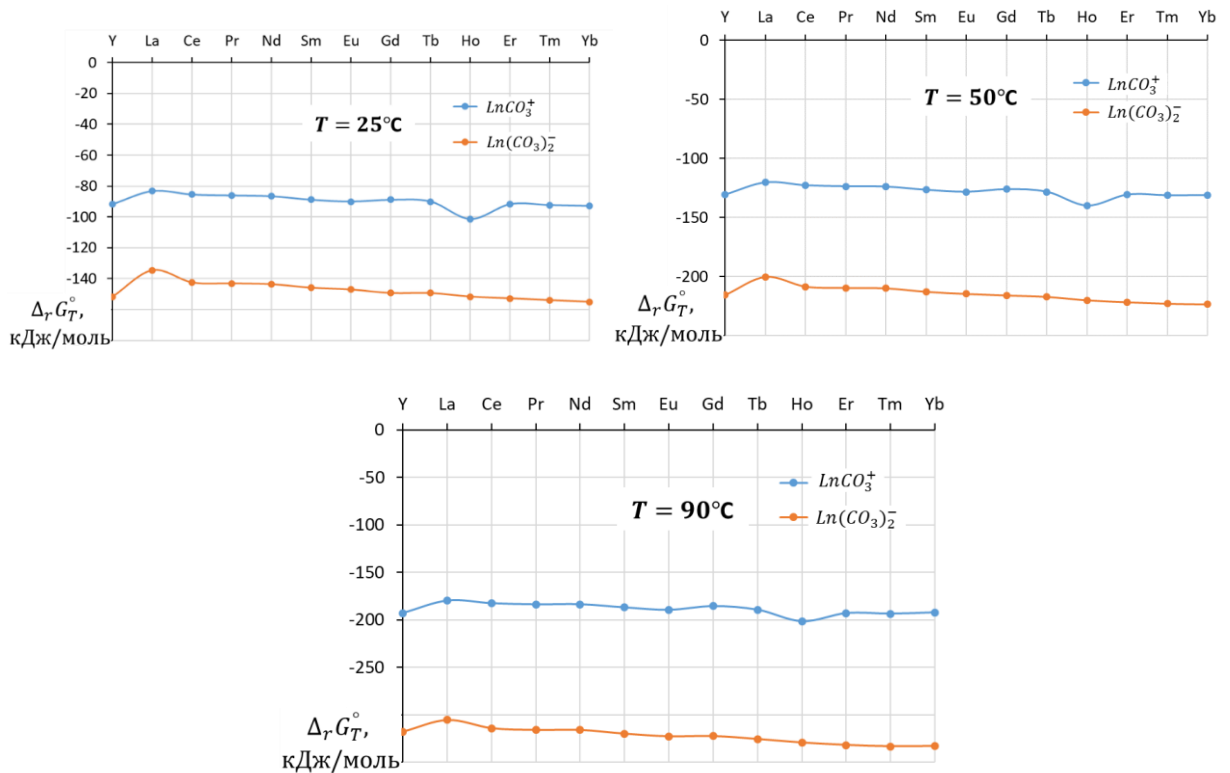
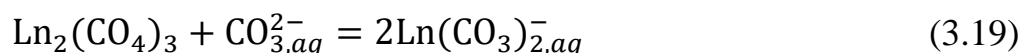
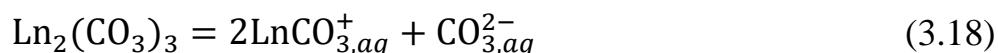


Рисунок 3.8 – Влияние температуры на образование карбонатных комплексов РЗМ из их сульфатов (для температур 25, 50 и 90 °С)

### 3.3.3. Анализ взаимодействия карбонатов лантаноидов в карбонатных средах

При моделировании процессов комплексообразования РЗМ в условиях карбонатной конверсии фосфогипса, следует учесть возможность растворения

карбонатов иттрия и лантаноидов при избытке карбонат-иона. С этой целью проведён расчёт изменения энергии Гиббса реакций образования моно- и бикарбонатного комплекса РЗМ по реакциям (3.18) и (3.19):



Результаты расчёта показаны в таблице 3.9 и на рисунках 3.9 и 3.10.

Таблица 3.9 – Изменение энергии Гиббса и тепловой эффект реакции растворения карбонатов РЗМ в карбонатных средах

Элемент	$\text{LnCO}_{3,aq}^+$		$\text{Ln}(\text{CO}_3)_2^-,aq$	
	$\Delta_{r1}G_{298}^\circ$ , кДж/моль	$\Delta_{r1}H_{298}^\circ$ , кДж/моль	$\Delta_{r2}G_{298}^\circ$ , кДж/моль	$\Delta_{r2}H_{298}^\circ$ , кДж/моль
Y	-91,80	520,08	-151,67	609,174
La	-83,25	507,58	-134,58	647,885
Ce	-85,53	507,82	-142,54	643,342
Pr	-86,10	510,21	-143,12	648,576
Nd	-86,67	506,37	-143,69	645,525
Sm	-88,95	509,09	-145,97	651,053
Eu	-90,10	514,37	-147,12	657,622
Gd	-88,95	502,60	-149,39	643,635
Tb	-90,09	514,12	-159,39	298,144
Dy	-90,66	519,26	-150,44	664,312
Ho	-101,50	506,21	-151,68	662,373
Er	-91,80	520,74	-152,81	667,631
Tm	-92,37	520,21	-153,95	668,015
Yb	-92,94	510,72	-155,09	659,854

Следует отметить, что образование монокарбоната связано с частичной диссоциацией средней соли, однако, этот процесс сопровождается уменьшением энергии Гиббса, следовательно, термодинамически возможен.

Обе реакции имеют эндотермический эффект, т.е. при увеличении температуры равновесие однозначно будет смещаться в сторону образования растворимых карбонатных комплексов. В силу большего эндотермического эффекта, увеличение температуры будет способствовать образованию бикарбонатного комплекса (рисунок 3.11).

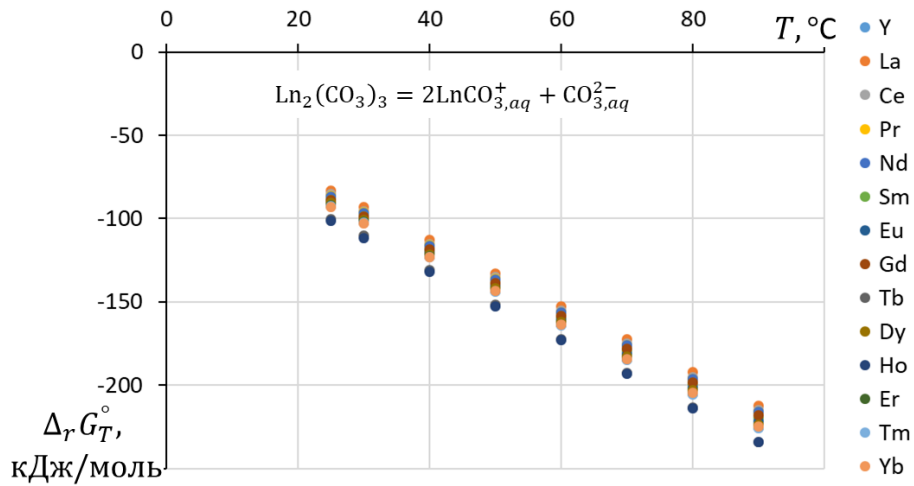


Рисунок 3.9 – Зависимость изменения энергии Гиббса растворения карбонатов лантаноидов с образованием монокарбонатного комплекса

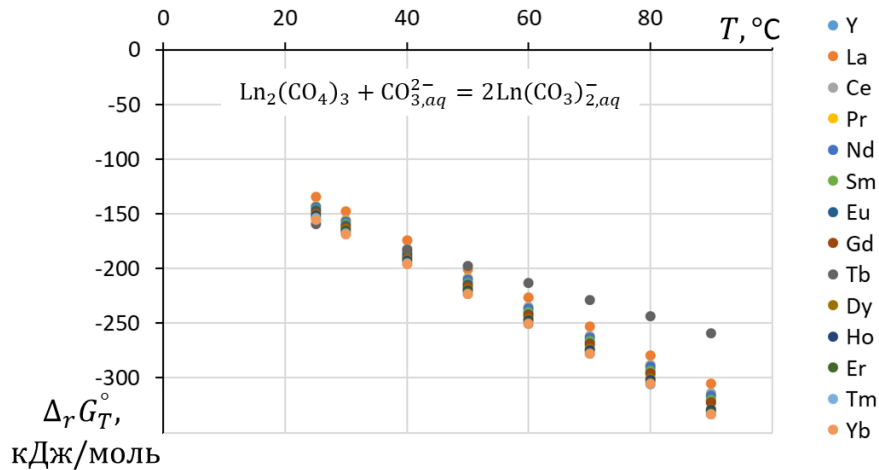


Рисунок 3.10 – Зависимость изменения энергии Гиббса растворения карбонатов лантаноидов с образованием бикарбонатного комплекса

Эндотермический эффект более выражен для реакции с образованием бикарбонатного комплекса. Более отрицательные значения изменения энергии Гиббса для реакции, протекающей с образованием бикарбонатного комплекса, указывает на более вероятное образование  $\text{Ln}(\text{CO}_3)_{2,aq}^-$ . При снижении температуры, вероятно разрушение карбонатных комплексов с образованием карбонатов РЗМ.

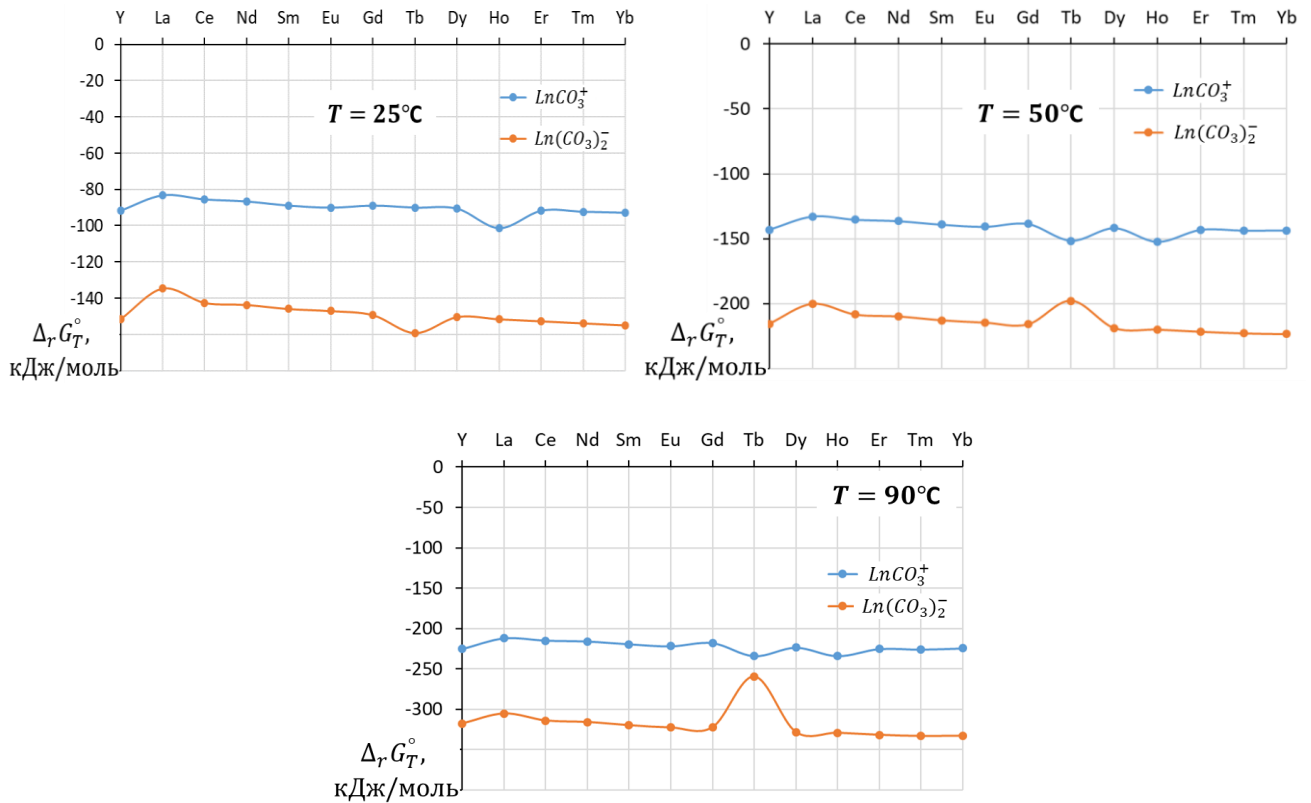


Рисунок 3.11 – Влияние температуры на образование карбонатных комплексов РЗМ (для температур 25, 50 и 90 °С)

### 3.2. Экспериментальное исследование растворения фосфатов РЗМ в карбонатных средах

#### 3.2.1. Влияние скорости перемешивания

Ввиду гетерогенности процесса, зависимость степени извлечения от скорости перемешивания позволит предположить лимитирующую стадию реакции растворения фосфатов лантаноидов в карбонатных средах. Влияние скорости перемешивания получено для растворов с концентрацией карбоната калия 2 моль/л при температуре 90 °С. Результаты экспериментальных исследований представлены на рисунке 3.12.

Степень извлечения уменьшается в направлении от иттербия к церию, что, в том числе может быть связано с различиями энергии активации выщелачивания фосфата лантаноида. Увеличение скорости перемешивания приводит к росту степени извлечения в раствор, что характерно для процессов, лимитируемых внешней диффузией реагентов.



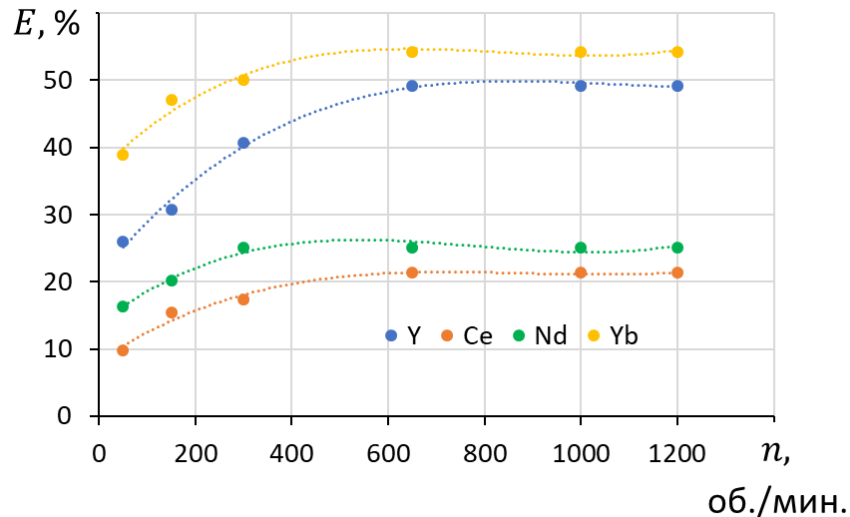


Рисунок 3.12 – Влияние скорости перемешивания на степень извлечения иттрия и лантаноидов в раствор

### 3.2.2. Влияние концентрации карбоната калия

Экспериментальное исследование извлечения фосфатов РЗМ в раствор в форме карбонатных комплексов проведено с использованием модельных систем, представляющих собой синтетические фосфаты иттрия и некоторых лантаноидов. Перечень лантаноидов включает элементы легкой (Ce), средней (Nd/Sm), тяжелой (Gd) групп. Это позволяет при минимальных затратах получить представление об особенностях поведения лантаноидов различного типа, установить условия проведения технологических операций.

**Влияние концентрации карбоната калия** в растворе на степень извлечения РЗМ в раствор изучено при температуре 90 °С, т.е. в условиях, благоприятных для образования карбонатных комплексов. На рисунке 3.13 представлены результаты, полученные при продолжительности перемешивания 2 часа.

На рисунке 3.14 представлены результаты влияния концентрации раствора карбоната калия на степень извлечения РЗМ в раствор при условиях, близких к состоянию равновесия, при продолжительности перемешивания 6 часов. При дальнейшем увеличении времени контакта фаз существенных изменений концентрации раствора или массы остаточного фосфата лантаноида не происходит.

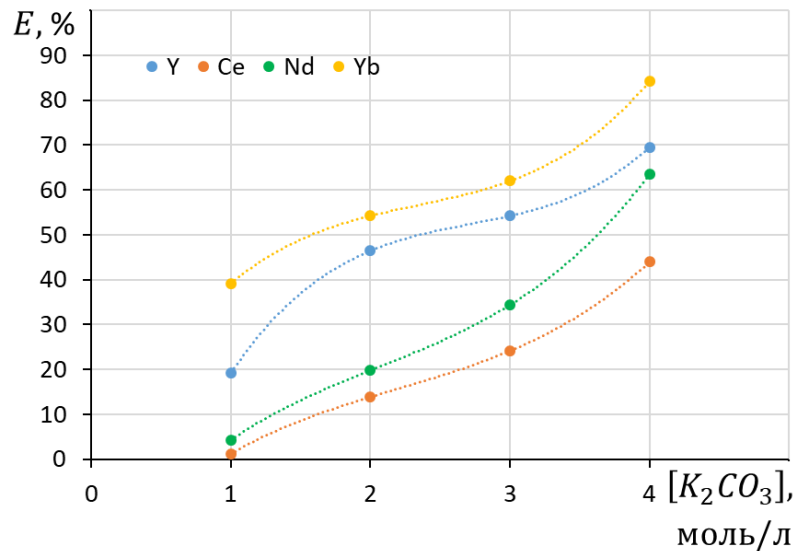


Рисунок 3.13 – Зависимость степени извлечения в раствор фосфатов лантаноидов от концентрации карбоната калия при продолжительности перемешивания 2 часа и температуре 90 °C

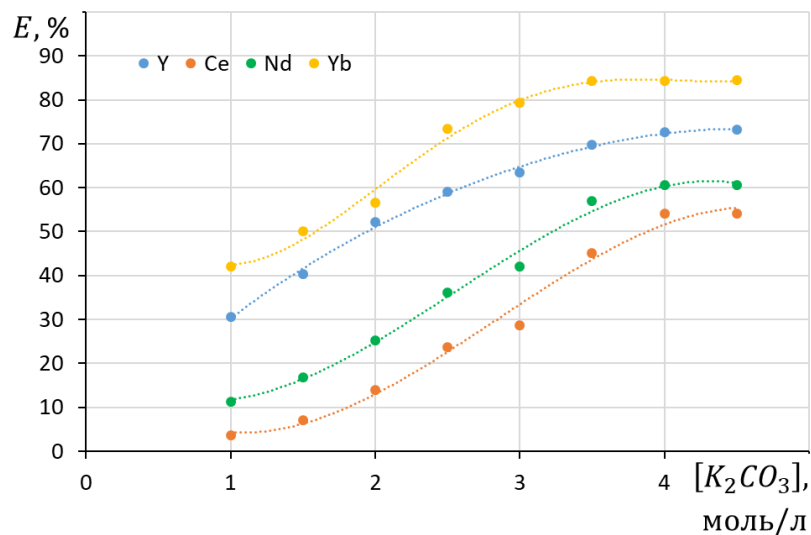


Рисунок 3.14 – Зависимость степени извлечения в раствор фосфатов лантаноидов от концентрации карбоната калия при продолжительности перемешивания 6 часов и температуре 90 °C

Рост концентрации карбоната в растворе приводит к закономерному увеличению степени извлечения РЗМ в раствор. Максимальное извлечение получено при концентрации карбоната калия в растворе 4 моль/л. Дальнейшее увеличение концентрации не приводит к улучшению показателей процесса. Наблюдается увеличение степени извлечения при переходе от цериевых РЗМ к иттриевым.

### 3.2.3. Влияние температуры

На рисунках 3.15 и 3.16 представлены зависимости степени извлечения цериевых (Ce, Nd) и иттриевых (Y, Yb) РЗМ от времени, полученные для температуры 50, 70 и 90 °С, т.е. для условий, при которых вероятно образование карбонатов РЗМ и для условий, при которых более вероятно растворение фосфата с образованием в растворе карбонатных комплексов. Учитывая опыт сравнительно немногочисленных исследований растворимости соединений РЗМ в карбонатных средах, а также рекомендованный при карбонатной конверсии фосфогипса избыток карбоната щелочного металла, концентрация карбонат-иона в растворе составила 2 моль/л.

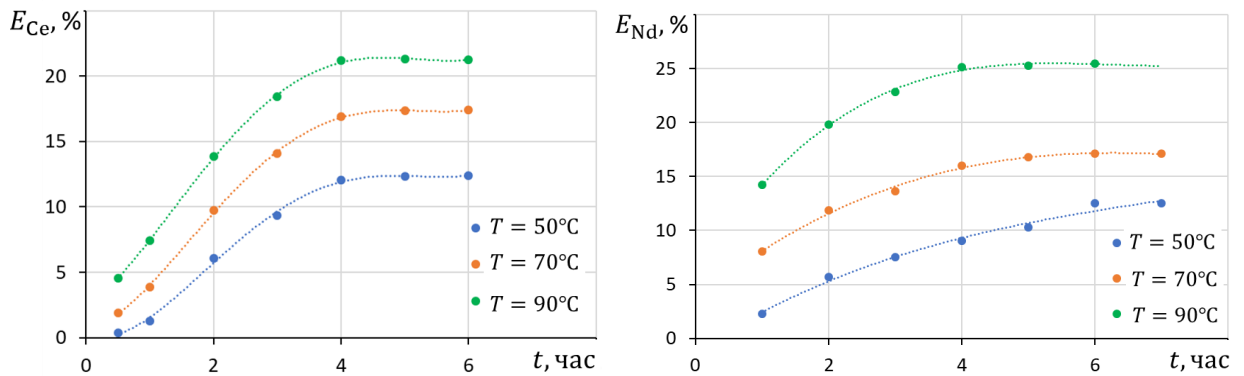


Рисунок 3.15 – Влияние температуры и продолжительности контакта фаз на степень извлечения цериевых РЗМ (для Ce – церия и Nd – неодима)

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, что может определяться как термодинамическими особенностями (эндотермическим эффектом протекания процесса), так и кинетическими параметрами процесса. Например, время достижения состояния, близкого к равновесию, в случае неодима существенно зависит от температуры и уменьшается при её повышении от 50 до 90 °С.

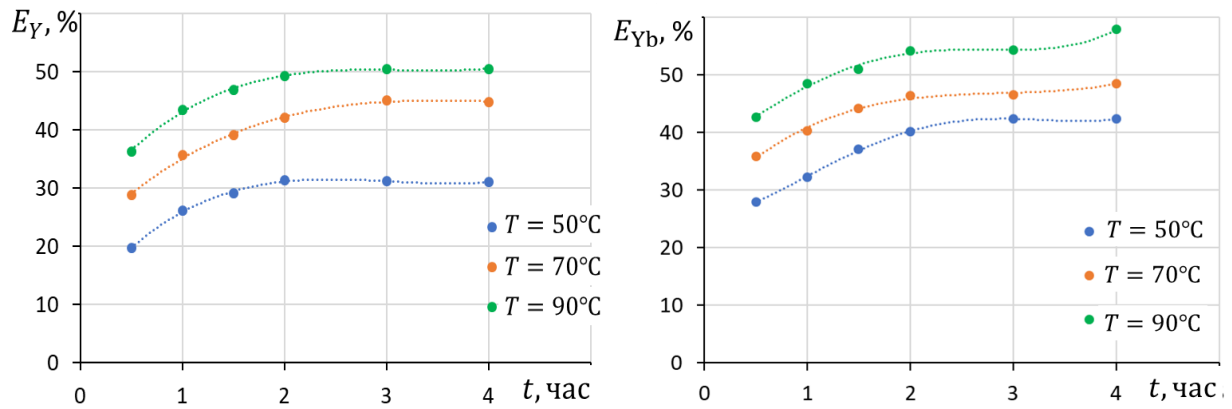


Рисунок 3.16 – Влияние температуры и продолжительности контакта фаз на степень извлечения иттриевых РЗМ (для Y – иттрия и Yb – иттербия)

### 3.3. Определение кинетических параметров карбонизации фосфатов иттрия лантаноидов

#### 3.3.1. Определение порядка и константы скорости реакции

Для описания закономерностей протекания процесса в первую очередь требуется определить его лимитирующую стадию, порядок реакции и энергию активации процесса. Для описания кинетики процесса была принята модель стационарной конвективной диффузии (модель эффективного диффузионного слоя). Если сама химическая реакция протекает достаточно быстро, то концентрация вещества на поверхности раздела фаз = 0 и уравнение скорости реакции примет вид уравнения первого порядка (3.20):

$$w = \beta C_0 \quad (3.20)$$

Так как карбонат калия находится в избытке по отношению к фосфату редкоземельного металла, скорость процесса и изменение массы образца определяется количеством фосфата лантаноида, вступившего в реакцию комплексообразования, и кинетическое уравнение (3.21) запишется следующим образом:

$$w = \frac{dm_t}{dt} = \beta m_t, \quad (3.21)$$

где  $\beta$  – коэффициент массопереноса,  $m_t$  – масса карбоната лантаноида.

Соответственно зависимости логарифма массы от времени должны быть линейными с угловым коэффициентом, соответствующим коэффициенту массопереноса.

Полулогарифмические зависимости массы фосфата лантаноида от времени, построенные по результатам исследований влияния температуры на степень извлечения лантаноида в раствор, показаны на рисунке 3.17.

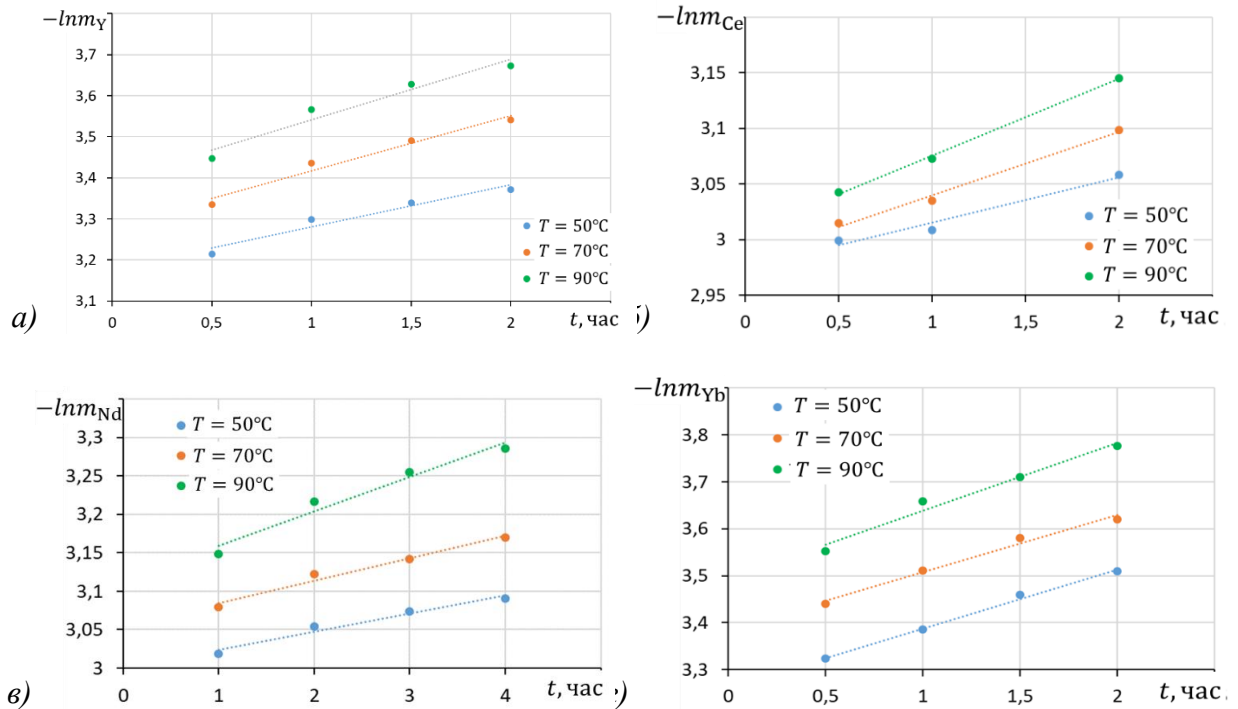


Рисунок 3.17 – Зависимости логарифма массы от времени, полученные при растворении фосфата лантаноида в 2 М растворе карбоната калия при различных температурах эксперимента: *а* – для иттрия, *б* – для церия, *в* – для неодима, *г* – для иттербия

Полученные зависимости удовлетворительно, аппроксимируются линейными зависимостями, представленными в таблице 3.10. Величина достоверности аппроксимации составила на менее 90 %.

По мере увеличения температуры величина углового коэффициента (константы скорости реакции) закономерно увеличивается.

Полулогарифмические зависимости массы фосфата лантаноида от времени, построенные по результатам исследований влияния концентрации карбоната калия на степень извлечения лантаноида в раствор, показаны на рисунке 3.18.

Таблица 3.10 – Уравнения зависимости логарифма массы фосфата лантаноида от времени

Элемент	$T, ^\circ\text{C}$		
	50	70	90
Иттрий	$-\ln m = 0,1024 \cdot t + 3,1782$	$-\ln m = 0,1344 \cdot t + 3,282$	$-\ln m = 0,1481 \cdot t + 3,3936$
Церий	$-\ln m = 0,0408 \cdot t + 2,9745$	$-\ln m = 0,0569 \cdot t + 2,983$	$-\ln m = 0,0691 \cdot t + 3,0062$
Неодим	$-\ln m = 0,0236 \cdot t + 3,0003$	$-\ln m = 0,0293 \cdot t + 3,0553$	$-\ln m = 0,0448 \cdot t + 3,1145$
Иттербий	$-\ln m = 0,1258 \cdot t + 3,2624$	$-\ln m = 0,122 \cdot t + 3,3854$	$-\ln m = 0,1452 \cdot t + 3,4932$

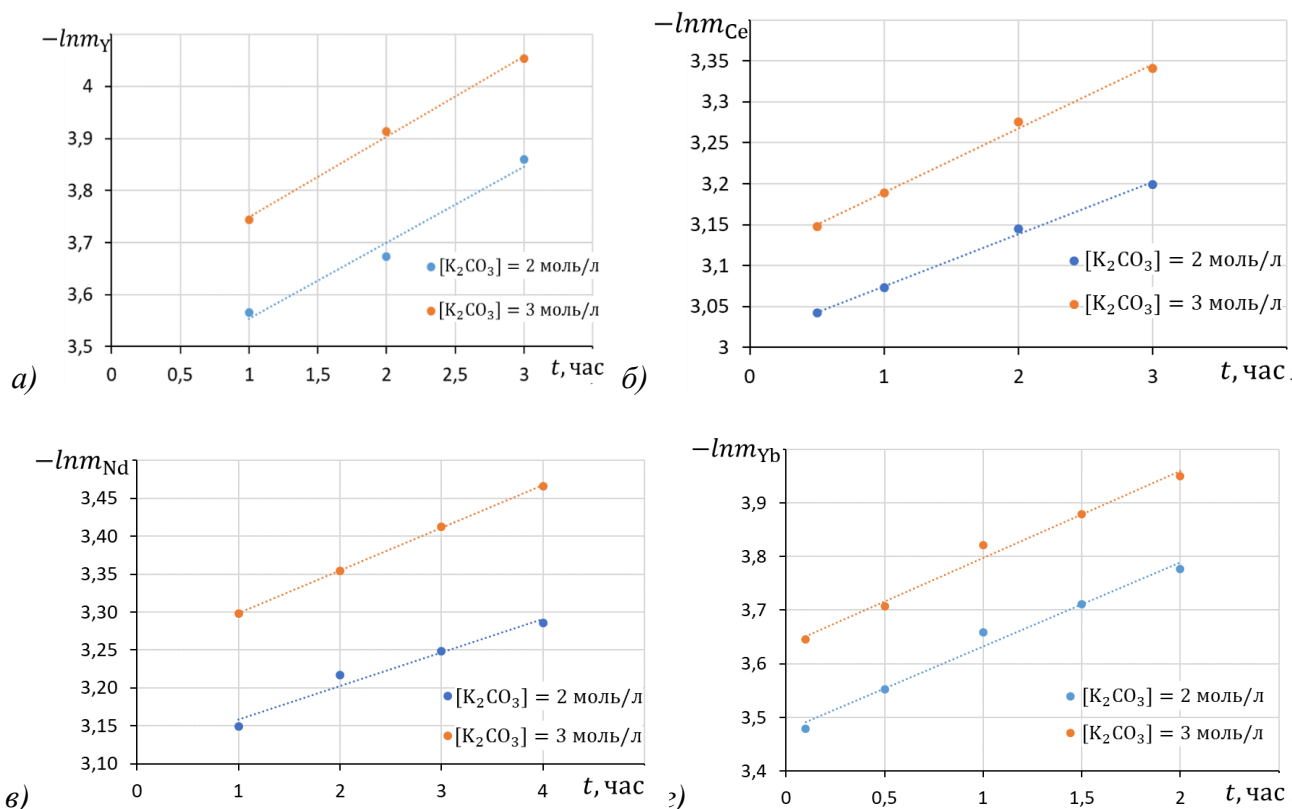


Рисунок 3.18 – Зависимости логарифма массы от времени и концентрации реагента, полученные при растворении фосфата лантаноида при температуре  $90^\circ\text{C}$ : *а* – для иттрия, *б* – для церия, *в* – для неодима, *г* – для иттербия

Линейные зависимости описываются эмпирическими уравнениями, показанными в таблице 3.11.

Величины угловых коэффициентов (константы скорости реакции), полученные для различных концентраций, в незначительной мере отличаются друг от друга, что может быть объяснено некоторой погрешностью при

выполнении экспериментальных исследований. В таблице 3.11 также показаны усреднённые значения константы скорости реакции, полученные для температуры 90 °С.

Таблица 3.11 – Уравнения зависимости логарифма массы фосфата лантаноида от времени при разных концентрациях реагента

Элемент	[K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ] = 2 моль/л	[K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ] = 3 моль/л	k
Y	$-\ln m = 0,1468 \cdot t + 3,4061$	$-\ln m = 0,155 \cdot t + 3,5932$	0,150
Ce	$-\ln m = 0,0638 \cdot t + 3,0113$	$-\ln m = 0,0781 \cdot t + 3,1114$	0,070
Nd	$-\ln m = 0,0442 \cdot t + 3,1145$	$-\ln m = 0,056 \cdot t + 3,2429$	0,048
Yb	$-\ln m = 0,1567 \cdot t + 3,4758$	$-\ln m = 0,1625 \cdot t + 3,6345$	0,155

Линейные зависимости логарифма массы фосфата лантаноида от продолжительности контакта фаз указывают на формально первый порядок протекания реакции. Это может косвенно указывать на протекание реакции в диффузионной области, что удовлетворительно согласуется с наличием зависимости степени превращения от скорости перемешивания.

### 3.3.2. Определение энергии активации растворения фосфатов лантаноидов в карбонатных средах

Для определения энергии активации были проанализированы зависимости степени извлечения от времени перемешивания для интервала температуры от 50 до 90 °С. Температурный интервал соответствует преобладанию процессов образования карбонатных комплексов иттрия и лантаноидов.

При постоянстве условий проведения процесса: начальной концентрации реагента, его количества, крупности, формы, скорости потока подвижной фазы, кажущуюся энергию активации процесса можно вычислить по температурной зависимости скорости превращения вещества при произвольно выбранной (одинаковой для всех температур) степени превращения в соответствии с уравнением (3.22):

$$\frac{(d\alpha/dt)_{T_1}}{(d\alpha/dt)_{T_2}} = \frac{k_{T_1}(m_0 - \alpha v m_0)^n}{k_{T_2}(m_0 - \alpha v m_0)^n} = \frac{k_{T_1}}{k_{T_2}} \quad (3.22)$$

С учетом уравнения Аррениуса (3.23-24)

$$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}}, \quad (3.23)$$

$$\ln \left[ \frac{(d\alpha/dt)_{T_1}}{(d\alpha/dt)_{T_2}} \right] = \ln \left( \frac{k_{T_1}}{k_{T_2}} \right) = -\frac{E}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (3.24)$$

или (3.25)

$$\ln \left( \frac{d\alpha}{dt} \right) = -\frac{E_a}{R} \left( \frac{1}{T} \right) \quad (3.25)$$

Результаты экспериментальных исследований показаны на рисунках 3.19 и 3.20.

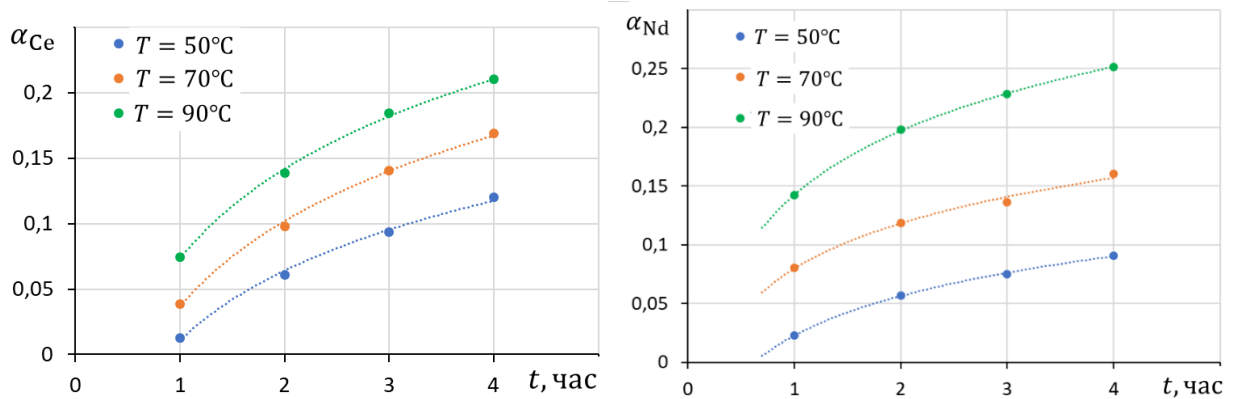


Рисунок 3.19 – Зависимость степени извлечения Се – церия и Nd – неодима от температуры и продолжительности перемешивания

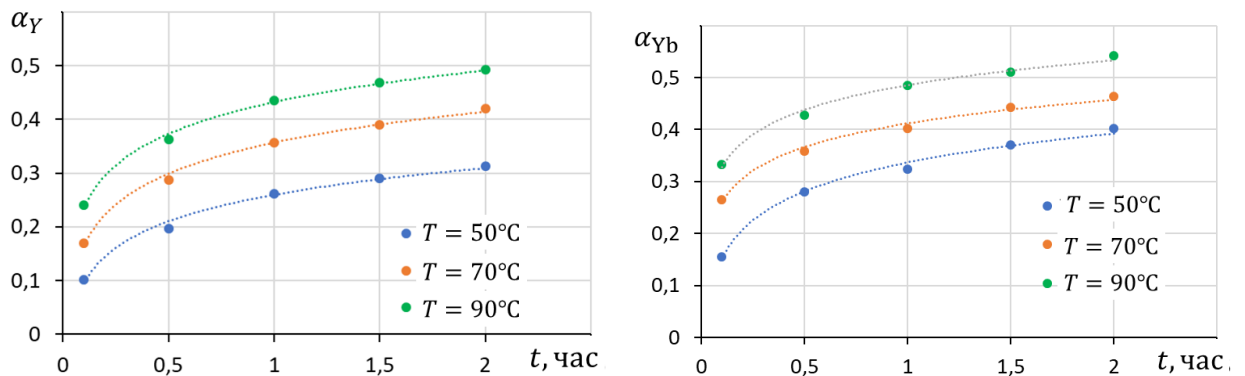


Рисунок 3.20 – Зависимость степени извлечения Y – иттрия и Yb – иттербия от температуры и продолжительности перемешивания

Продолжительность перемешивания для цериевых РЗМ ограничена 4 часами, для иттриевых 2 часами. При дальнейшем увеличении времени контакта фаз система приближается к состоянию равновесия. Увеличение температуры приводит к закономерному росту степени извлечения, что связано как с



эндотермичностью реакций, так и с влиянием температуры на скорость процесса. Зависимости аппроксимированы логарифмической зависимостью с достоверностью 98 %, эмпирические уравнения аппроксимации показаны в таблице 3.12.

Таблица 3.12 – Зависимости степени извлечения от времени и температуры

Элемент	T, °C		
	50	70	90
Иттрий	$\alpha = 0,0715\ln t + 0,2598$	$\alpha = 0,0832\ln t + 0,3566$	$\alpha = 0,085\ln t + 0,432$
Церий	$\alpha = 0,0769\ln t + 0,0108$	$\alpha = 0,0942\ln t + 0,0366$	$\alpha = 0,0989\ln t + 0,0732$
Неодим	$\alpha = 0,0488\ln t + 0,0226$	$\alpha = 0,0558\ln t + 0,0796$	$\alpha = 0,0787\ln t + 0,1425$
Иттербий	$\alpha = 0,0686\ln t + 0,4856$	$y = 0,0657\ln t + 0,4118$	$\alpha = 0,0686\ln t + 0,4856$

Логарифмическая аппроксимация зависимостей степени извлечения от времени, полученных при разных температурах, косвенно указывает на первый порядок протекания реакции.

По уравнениям аппроксимации были вычислены значения времени, необходимого для достижения степени превращения (таблица 3.13), и мгновенной скорости процесса  $\frac{d\alpha}{dt}$  (таблица 3.14).

Полулогарифмические зависимости скорости выщелачивания от обратной температуры показаны на рисунках 3.21 и 3.22.

Линейные зависимости аппроксимируются уравнениями, представленными в таблице 3.15, с величиной достоверности аппроксимации не менее 98 %.

Угловой коэффициент зависимостей пропорционален энергии активации. Расчётное значение энергии активации представлено в таблице 3.16.

Значения кажущейся энергии активации лантаноидов находятся в диапазоне от 30 до 61 кДж/моль, что характерно для диффузионного или переходного режимов. Полученные значения энергии активации и порядки реакции представлены в таблице 3.16.

Таблица 3.13 – Время, достижения заданной степени превращения, час

$\alpha$	$T, ^\circ\text{C}$		
	50	70	90
иттрий			
0,25	0,872	0,278	0,118
0,30	1,755	0,506	0,212
0,35	3,531	0,924	0,381
церий			
0,07	2,159	1,426	0,968
0,10	3,190	1,960	1,311
0,12	4,137	2,424	1,605
неодим			
0,06	2,152	0,704	0,351
0,07	2,641	0,842	0,398
0,08	3,242	1,007	0,452
иттербий			
0,35	1,181	0,390	0,139
0,37	1,515	0,529	0,185
0,40	2,200	0,836	0,287

Таблица 3.14 – Мгновенные скорости ( $da/dt$ ) растворения фосфатов лантаноидов в карбонатных средах

$\alpha$	$T, ^\circ\text{C}$		
	50	70	90
иттрий			
0,25	0,082	0,300	0,723
0,30	0,041	0,164	0,402
0,35	0,020	0,090	0,223
церий			
0,07	0,036	0,066	0,102
0,10	0,024	0,048	0,075
0,12	0,019	0,039	0,062
неодим			
0,06	0,023	0,079	0,225
0,07	0,018	0,066	0,198
0,08	0,015	0,055	0,174
иттербий			
0,35	0,068	0,168	0,495
0,37	0,053	0,124	0,370
0,40	0,037	0,079	0,239

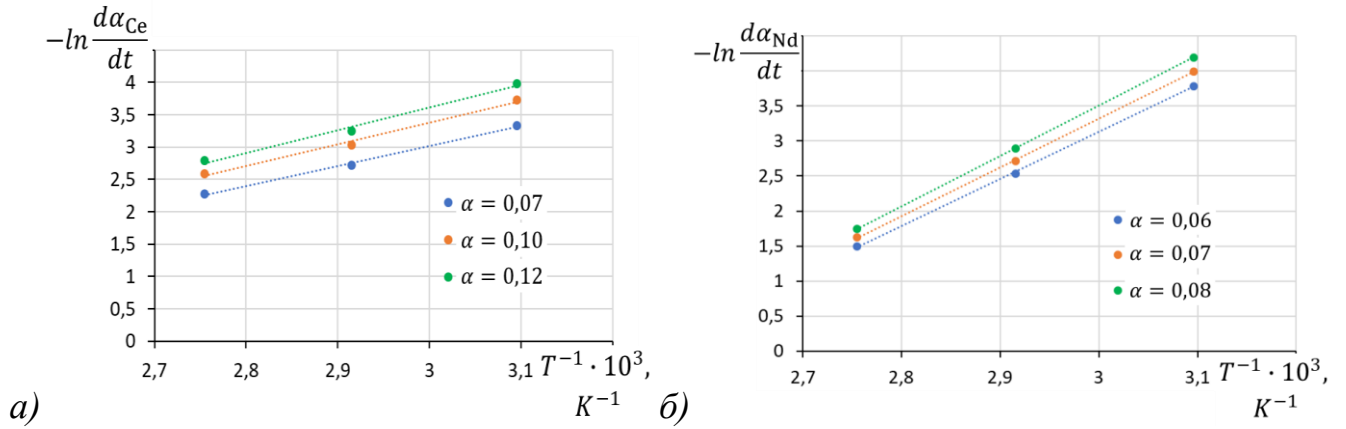


Рисунок 3.21 – Зависимость логарифма мгновенной скорости реакции растворения: а) фосфата церия, б) фосфата неодима в карбонатных средах

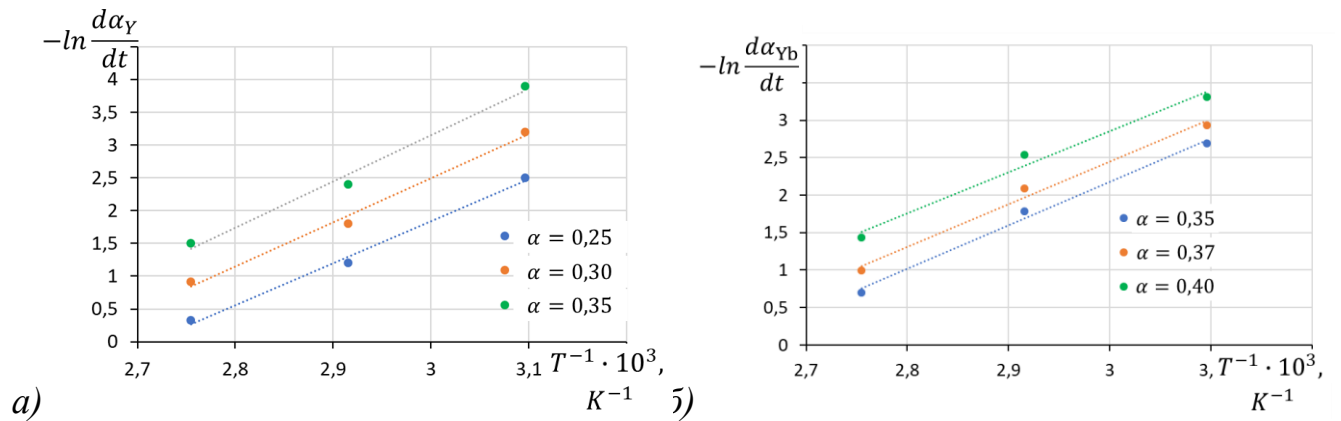


Рисунок 3.22 – Зависимость логарифма мгновенной скорости реакции растворения: а) фосфата иттрия, б) фосфата иттербия в карбонатных средах

Таблица 3.15 – Зависимости логарифма скорости реакции от температуры

$\alpha$	Итрий	$\alpha$	Неодим
0,25	$\ln(d\alpha/dt) = -6397,8/T + 17,352$	0,06	$\ln(d\alpha/dt) = -6724,5/T + 17,045$
0,30	$\ln(d\alpha/dt) = -6727,9/T + 17,687$	0,07	$\ln(d\alpha/dt) = -6950,9/T + 17,536$
0,35	$\ln(d\alpha/dt) = -7058/T + 18,022$	0,08	$\ln(d\alpha/dt) = -7177,4/T + 18,027$
$\alpha$	Церий	$\alpha$	Иттербий
0,07	$\ln(d\alpha/dt) = -3095,8/T + 6,2684$	0,35	$\ln(d\alpha/dt) = -5800,9/T + 15,227$
0,10	$\ln(d\alpha/dt) = -3353,1/T + 6,6829$	0,37	$\ln(d\alpha/dt) = -5671,7/T + 14,568$
0,12	$\ln(d\alpha/dt) = -3524,6/T + 6,9593$	0,40	$\ln(d\alpha/dt) = -5477,9/T + 13,579$

Для гетерогенных систем твердое-жидкость, где происходит реакция растворения малорастворимого соединения, характерна реакция первого порядка, что было подтверждено экспериментально.

Таблица 3.16 – Кинетические параметры растворения фосфатов лантаноидов в карбонатных средах

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

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.

### 3.4. Выводы по главе 3

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

- образование карбоната лантаноида из его фосфата и последующее его растворение с образованием моно- и бикарбонатных комплексов;
- растворение фосфата лантаноида в среде карбоната щелочного металла с образованием моно- и бикарбонатных комплексов.

Первый путь реализуется при температурах не более 50 °С, тогда как непосредственно образование карбонатных комплексов преобладает при температуре, большей 50 °С. Эта особенность объясняется разностью в эндотермических эффектах реакций, протекающих с образованием карбоната РЗМ их карбонатных комплексов.

2. Анализ кинетических параметров растворения осадков лантаноидов и образования карбонатных комплексов позволяет сделать вывод о сложном

характере процесса. Требуется учитывать различные факторы: температура системы, концентрация карбонат-иона, выступающего в роли комплексообразователя, а также влияние интенсивности перемешивания и природы реагирующих веществ.

3. Получены эмпирические уравнения, описывающие зависимость растворения карбоната лантаноида от указанных факторов.

4. Полученные данные свидетельствуют о преимущественно диффузионном характере процесса растворения осадков лантаноидов, на что указывает зависимость степени извлечения от скорости перемешивания, первый порядок реакции и сравнительно невысокие значения энергии активации.

#### **ГЛАВА 4. ТЕХНИЧЕСКИЕ РЕШЕНИЯ КОМПЛЕКСНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ФОСФОГИПСА С ПОПУТНЫМ ВЫДЕЛЕНИЕМ СОЕДИНЕНИЙ РЗМ**

Любой процесс, требующий использования сырья и физических или химических реакций для получения продуктов, приводит к образованию отходов и оказывает влияние на окружающую среду. Повышение комплексности переработки многокомпонентного минерального сырья природного и техногенного происхождения с извлечением наиболее ценных компонентов, коллективная утилизация техногенных отходов в одном из технологических процессов является крайне актуальной задачей, как с позиции расширения сырьевой базы, так и в направлении снижения техногенной нагрузки на окружающую среду.

Фосфогипс по содержанию в нём редких металлов может рассматриваться как техногенный источник редкоземельных металлов, особенно учитывая, что специфика переработки фосфатного сырья сернокислотным способом располагает к концентрированию в фосфогипсе достаточно востребованных лантаноидов – неодима, европия, тербия [48].

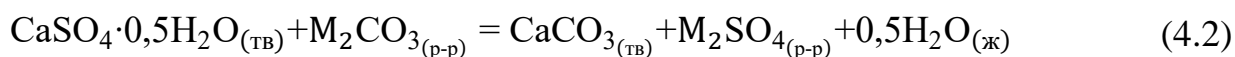
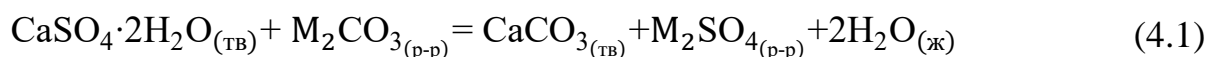
Разработка технических решений, направленных на переработку фосфогипса, ориентирована на критерии наилучших доступных технологий:

– рациональное использование всех компонентов сырья и энергии, с использованием вторичных энергоресурсов на базе принципов рециркуляции и цикличности;

– минимальное воздействие на окружающую среду;

– комплексное использование многокомпонентного сырья в малоотходном производстве: побочная продукция приобретает все свойства целевой продукции, сырье используется в полном объеме и расширяется ассортимент продукции.

Получить существенное снижение отвалов фосфогипса можно при реализации метода карбонатной конверсии. Карбонатная конверсия заключается в обработке фосфогипса карбонатами щелочных металлов (калия или натрия) или карбонатом аммония. При этом протекают реакции (4.1) и (4.2):



Равновесие сдвинуто слева направо в силу того, что растворимость в данной среде  $\text{CaCO}_3$  меньше растворимости гипса примерно в 140 раз. Карбонат кальция, образующийся в результате конверсии, представляет собой кальцит. Процесс конверсии является эндотермическим, тепловой эффект составляет 10,9 кДж/моль [58, 75].

Однако, при реализации этой технологии редкоземельные элементы оказываются в составе фосфомела. Известные способы повысить комплексность переработки фосфогипса имеют дополнительные стадии, направленные на извлечение редких элементов уже из состава фосфомела.

Редкоземельные металлы образуют достаточно устойчивые растворимые комплексные соединения с карбонат-ионом состава  $\text{LnCO}_3^+$  и  $\text{Ln}(\text{CO}_3)_2^-$ , образование которых из фосфатов является самопроизвольным эндотермическим процессом, протекающим в диффузионной области.

Техническое решение комплексной переработки фосфогипса направлено на изменение режима проведения головной операции карбонатной конверсии: температуры, концентрации карбоната щелочного металла (аммония) и продолжительности процесса с целью извлечения РЗМ в форме карбонатных комплексов в раствор сульфата щелочного металла или аммония.

Карбонизацию фосфогипса с целью конверсии на фосфомел и сульфаты щелочных металлов или аммония ведут при ж:т от 3 до 5, что, в пересчёте на сумму оксидов РЗМ, принятую равной 0,8 %, составляет от 400 до 500. Результаты исследования влияния объёма раствора на степень извлечения РЗМ в раствор показана на рисунке 4.1. Данные получены при температуре 90 °С, концентрации карбоната в растворе 2 моль/л и продолжительности перемешивания 2 часа.

Увеличение соотношения ж:т приводит к некоторому росту степени извлечения, и при ж:т = 2000 выходит на практически постоянное значение. При

соотношения ж:т, рекомендованных в литературе степень извлечения РЗМ в раствор крайне низка, что, возможно, связано с образованием карбонатов или гидроксо-форм РЗМ. Установленное экспериментально соотношение ж:т = 2000 по отношению к массе оксидов РЗМ в пересчёте на фосфогипс составит от 10 до 12 в зависимости от массовой доля оксидов лантаноидов.

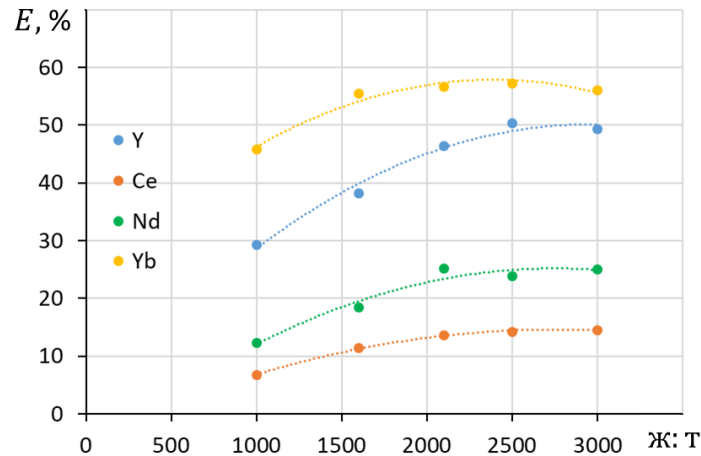


Рисунок 4.1 – Влияние соотношения масс твердой и жидкой фаз на извлечение РЗМ в карбонатный раствор

Фосфогипс, особенно свежеполученный, содержит определённое количество фосфорной кислоты. Следовательно, при карбонатной конверсии необходимо понимание влияния кислотности раствора на степень извлечения иттрия и лантаноидов. На рисунке 4.2 показано влияние рН раствора на степень извлечения РЗМ в карбонатный раствор.

Увеличение рН приводит к незначительному росту степени извлечения, а при рН более 12 происходит некоторое снижение растворимости фосфатов РЗМ. Для элементов цериевой группы влияние рН более существенно, чем для иттриевой. Снижение степени извлечения при рН более 12 может быть связано с образованием гидроксидов РЗМ в качестве промежуточного продукта. Снижение степени извлечения при понижении рН до 9 связано с равновесием карбонат-гидрокарбонат-иона. При преобладании в растворе гидрокарбоната, комплексообразование лантаноидов затруднено в силу малой устойчивости гидрокарбонатных комплексов.



Математическое моделирование образование гидроксида лантаноида в щелочной среде из фосфата проведено по реакции (4.3).

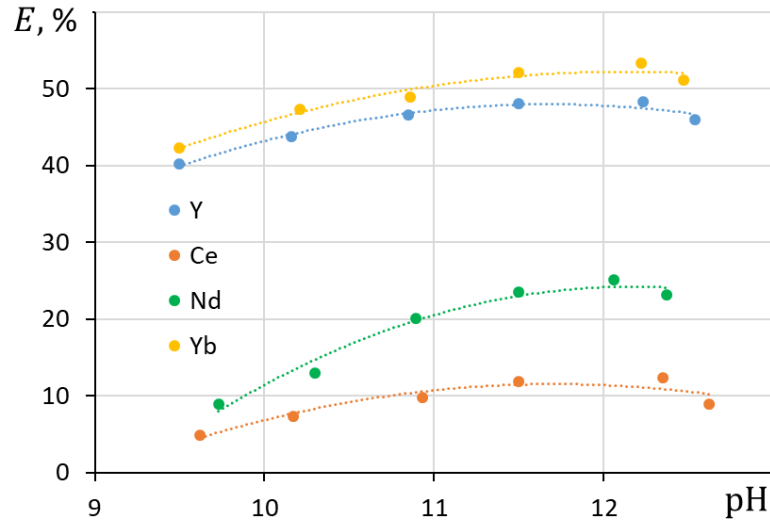


Рисунок 4.2 – Влияние pH на извлечение РЗМ в карбонатный раствор

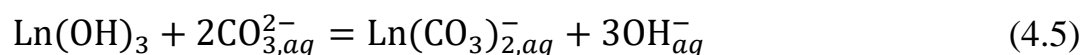
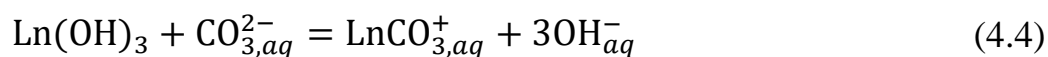
В таблице 4.1 приведены исходные данные для проведения моделирования.

Таблица 4.1 – Термодинамические характеристики образования гидроксидов лантаноидов

элемент	$\Delta_f G_{298}^\circ$ , кДж/моль	$\Delta_f H_{298}^\circ$ , кДж/моль	элемент	$\Delta_f G_{298}^\circ$ , кДж/моль	$\Delta_f H_{298}^\circ$ , кДж/моль
Y	7,86	-224,61	Gd	-94,01	-326,47
La	-69,10	-300,41	Tb	-79,27	-312,99
Ce	-52,86	-258,70	Dy	-25,27	-258,98
Pr	-174,77	-238,05	Ho	-80,88	-314,60
Nd	-132,43	-336,39	Er	-53,89	-287,60
Sm	-103,42	-321,74	Tm	-61,68	-296,64
Eu	-116,35	-346,32	Yb	-79,62	-314,58

Реакция получения гидроксидов лантаноидов является самопроизвольной и протекает с экзотермическим эффектом, следовательно, при увеличении температуры тенденция к образованию гидроксидов будет снижаться (рисунок 4.3).

Комплексообразование гидроксидов лантаноидов в карбонатные комплексы по реакциям (4.4) и (4.5):



протекает с гораздо меньшей интенсивностью, чем для карбонатов или фосфатов РЗМ (таблица 4.2).

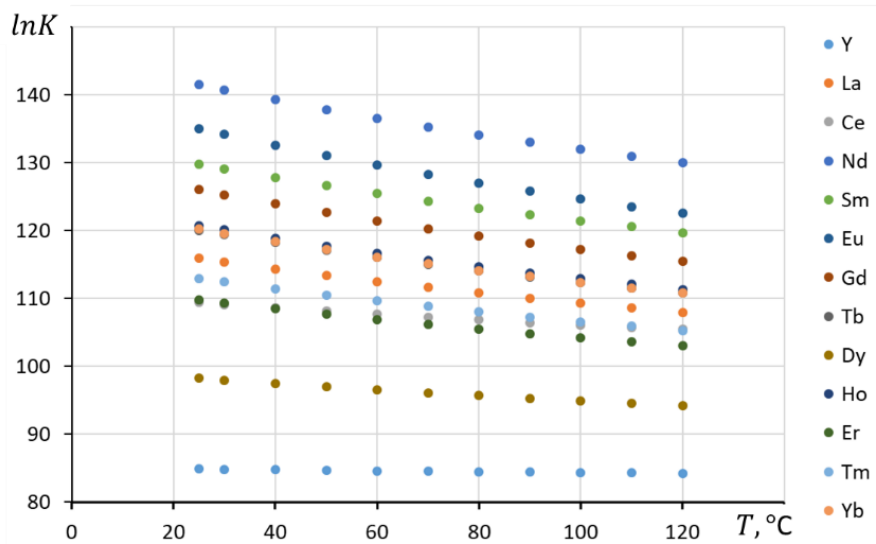


Рисунок 4.3 – Зависимость логарифма константы равновесия реакции получения гидроксидов лантаноидов из их фосфатов от температуры

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  $80 \pm 10$  °С, что недостаточно для полного перевода гидроксо-соединений РЗМ в форму растворимых карбонатных комплексов. И в этом случае РЗМ действительно окажутся в составе фосфомела в форме карбонатов или гидроксидов.

Для предотвращения образования гидроксидов реакцию фосфатов лантаноидов с карбонатом щелочного металла следует вести при температуре не менее 110 °С (рисунки 4.5 и 4.6). Проверку температурного режима, а также апробацию условий карбонатного выщелачивания (скорость перемешивания, соотношения ж:т, продолжительность процесса) проведена на полусинтетических образцах фосфогипса с массовой долей суммы оксидов РЗМ 0,65 %.

Эндотермический эффект обеих реакций позволяет предположить, что растворение гидроксидов будет усиливаться с ростом температуры (рисунок 4.4).

Таблица 4.2 – Расчёт энергии Гиббса и теплового эффекта образования карбонатных комплексов иттрия и лантаноидов из их гидроксидов

Ln	$\text{LnCO}_3^+_{3,aq}$		$\text{Ln}(\text{CO}_3)_2^-_{2,aq}$	
	$\Delta_f G^\circ_{298}$ , кДж/(моль·К)	$\Delta_f H^\circ_{298}$ , кДж/моль	$\Delta_f G^\circ_{298}$ , кДж/(моль·К)	$\Delta_f H^\circ_{298}$ , кДж/моль
Y	93,74	202,01	63,80	321,08
La	88,34	195,41	62,68	340,08
Ce	97,14	179,38	68,63	321,66
Pr	90,88	200,48	62,37	344,18
Nd	93,14	172,21	64,62	316,31
Sm	103,25	201,19	74,74	346,69
Eu	106,30	217,11	77,79	363,25
Gd	108,81	216,69	78,59	361,72
Tb	105,06	214,61	75,40	361,14
Dy	57,61	167,78	27,72	314,82
Ho	100,82	209,75	75,73	362,35
Er	105,65	215,13	75,14	363,09
Tm	105,38	216,38	74,59	364,79
Yb	105,63	213,67	74,56	362,75

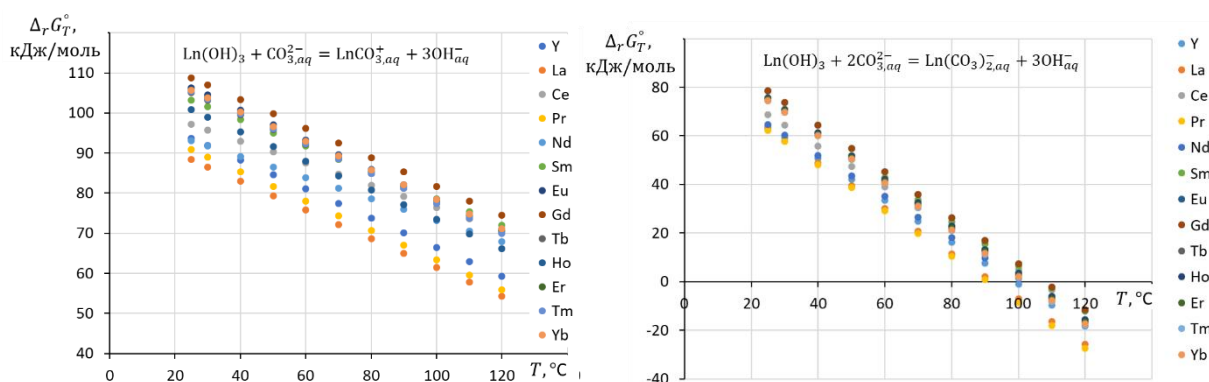


Рисунок 4.4 – Зависимость изменения энергии Гиббса образования карбонатных комплексов РЗМ из гидроксидов от температуры

Для лабораторной апробации условий карбонатного выщелачивания, навеску фосфогипса обработали раствором карбоната калия концентрацией от 1 до 3,5 моль/л при температуре от 90 до 120 °С, скорости перемешивания от 1000 до 2000 оборотов/мин. Продолжительность процесса составила от 4 до 5 часов,

согласно времени, достаточному для приближения к равновесию для цериевых РЗМ.

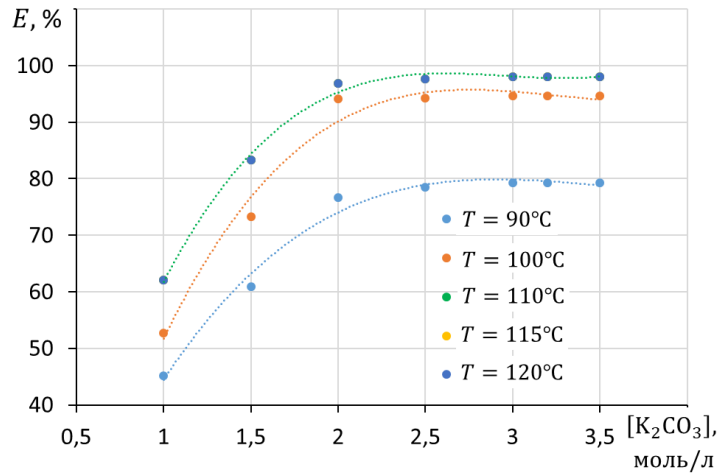


Рисунок 4.5 – Зависимости степени извлечения РЗЭ в сульфатно-карбонатный раствор от концентрации карбоната калия и температуры при соотношении ж:т = 1600

Достаточно полное извлечение РЗМ в карбонатно-сульфатный раствор достигается путём обработки фосфогипса при температуре  $110 \pm 10$  °С в течение  $4,5 \pm 0,5$  часа раствором карбоната калия с концентрацией  $2,5 \pm 0,5$  моль/л (рисунок 4.5). Зависимость степени извлечения в раствор от соотношения ж:т, в пересчёте на сумму оксидов РЗМ в фосфогипсе, показана на рисунке 4.6.

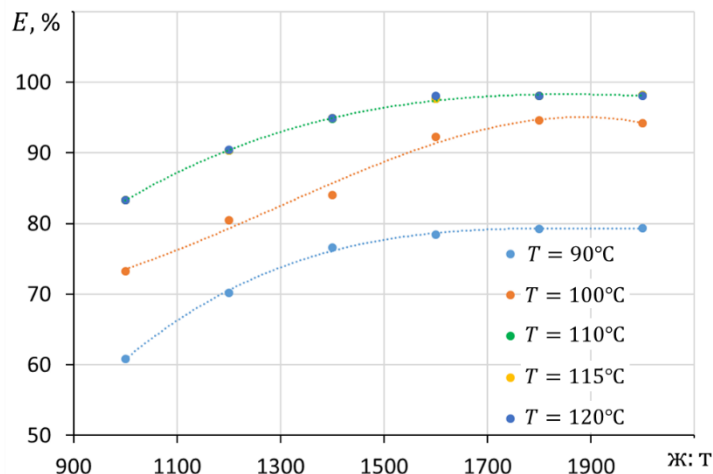


Рисунок 4.6 – Зависимости степени извлечения РЗЭ в сульфатно-карбонатный раствор от соотношения ж:т = 1600, температуре от 90 до 120 °С и концентрации карбоната калия 2,5 моль/л

При увеличении ж:т более 1600 в пересчёте на сумму оксидов РЗМ в фосфогипсе степень извлечения практически не меняется. При температуре 90 °С степень извлечения РЗМ в раствор не превышает 80 %, что связано с неполным растворением гидроксидов РЗМ, образующихся в щелочной среде.

Учитывая необходимый избыток карбоната, по окончании конверсии сульфатный раствор будет содержать карбонат щелочного металла или аммония. Простой расчёт по уравнению реакции с учётом вышеописанных условий показывает, что в конечном растворе карбонат будет содержаться в количестве в 3-4 раза превышающем концентрацию сульфата, т.е. от 1,5 до 1,9 моль/л при концентрации сульфата от 0,4 до 0,5 моль/л. Это требует анализа совместной растворимости обеих солей с перспективой кристаллизации одного из соединений и возвращения избытка карбоната щелочного металла или аммония в начало процесса.

Кристаллизация сульфата калия происходит в диапазоне концентраций  $K_2SO_4$  от 10 до 0,03 % и  $K_2CO_3$  от 0 до 53 % (6 моль/л) (рисунок 4.7). Следовательно, разделение солей достигается кристаллизацией сульфата калия, а раствор поташа можно направить в «голову» процесса.

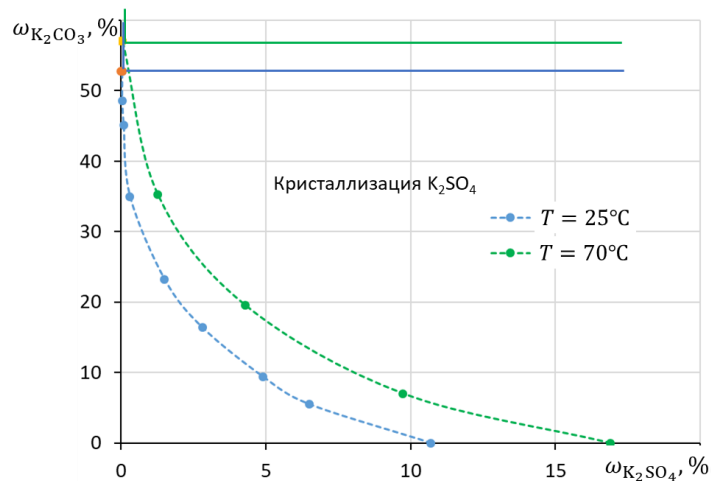


Рисунок 4.7 – Диаграмма состояния системы  $K_2SO_4 - K_2CO_3 - H_2O$ , построенная по данным [9]

Для натриевой системы методом кристаллизации из раствора выделяют карбонат натрия, который направляют на карбонатную конверсию фосфогипса. Процесс рекомендуется вести при температуре не более 30 °С, т.к. при

увеличении температуры в технически значимом диапазоне концентраций возможно образование двойных солей с сульфатом натрия  $2\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3$  (рисунок 4.8).

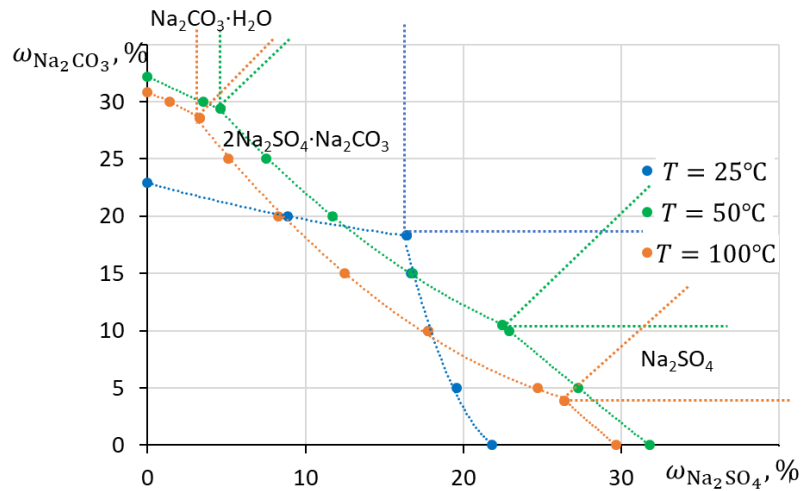


Рисунок 4.8 – Диаграмма состояния системы  $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ , построенная по данным [9]

При проведении конверсии фосфогипса с применением карбоната аммония, образование при конверсии сульфата аммония приводит к усилению гидролиза и существованию в растворе преимущественно гидрокарбоната аммония. Диаграмма растворимости гидрокарбонат аммония-сульфат аммония показана на рисунке 4.9.

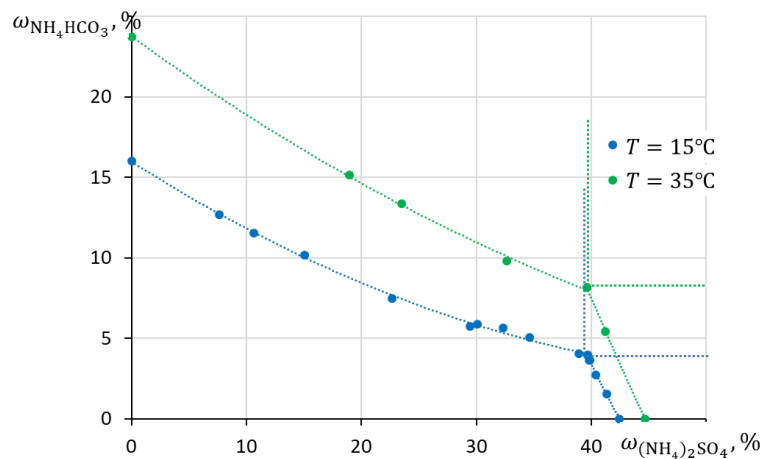


Рисунок 4.9 – Диаграмма состояния системы  $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ , построенная по данным [9]

В этом случае в области концентраций (таблица 4.3) происходит кристаллизация гидрокарбоната аммония, который также возвращают на этап приготовления раствора для карбонатной конверсии фосфогипса.

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;
6. Санитарная очистка отходящих газов, содержащих примеси аммиака.

Принципиальная схема комплексной переработки фосфогипса представлена на рисунке 4.10.

Усреднённый состав фосфогипса по основным составляющим по данным [18, 20, 22, 24, 26] показан в таблице 4.3.

Таблица 4.3 – Состав фосфогипса (по основным компонентам) [18, 20, 22, 24, 26]

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

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<sub>2</sub>.

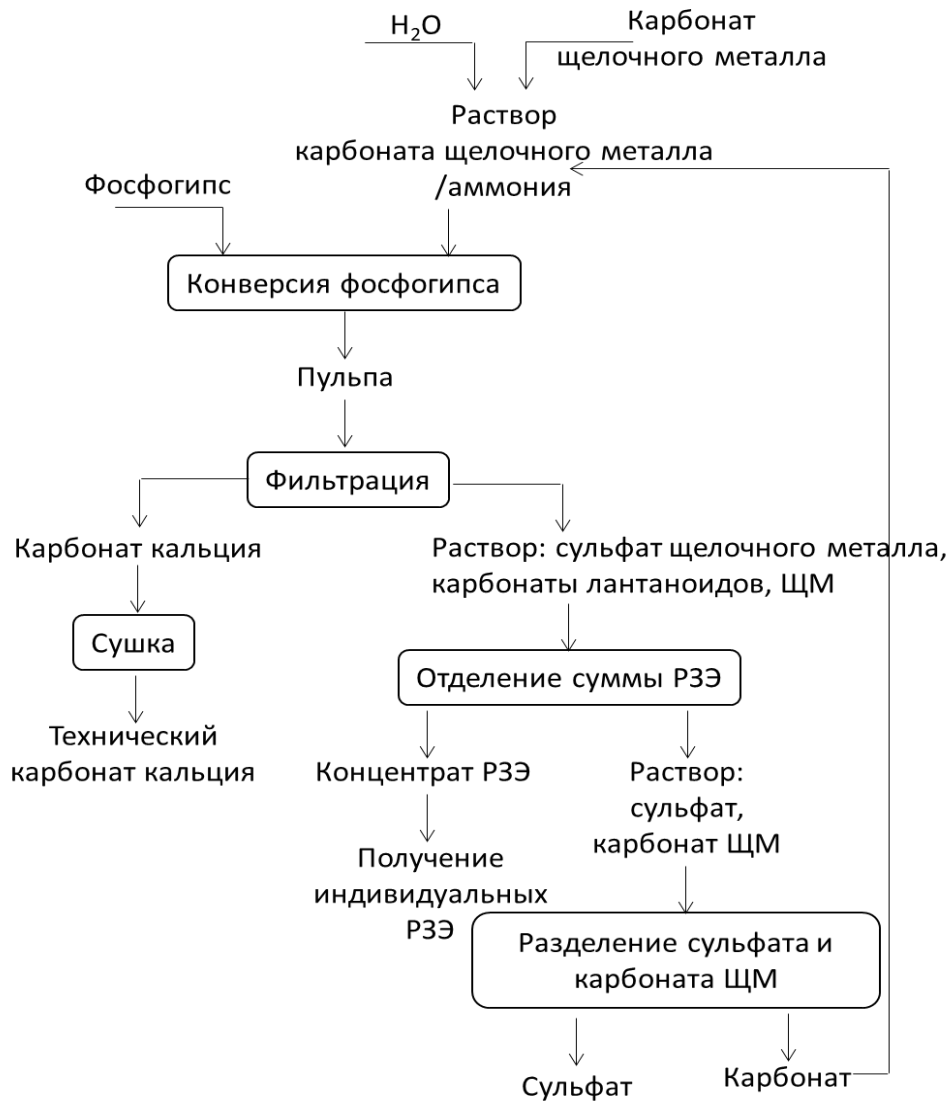


Рисунок 4.10 – Принципиальная схема комплексной переработки фосфогипса с попутным получением РЗМ

Фосфогипс из отвалов смешивают с раствором карбоната щелочного металла или аммония концентрацией  $2,5 \pm 0,5$  моль/л при температуре  $110 \pm 10$  °С в течение  $4,5 \pm 0,5$  часа при соотношении Ж:Т равном  $1900 \pm 100$  по отношению к сумме оксидов редкоземельных металлов, содержащихся в фосфогипсе.

Собственно, конверсию фосфогипса предлагается вести в аппарате с перемешивающим устройством и подогревом типа РИСП (рисунок 4.11).

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  $95 \pm 3\%$ . Распределение элементов при карбонатной конверсии фосфогипса между раствором и осадком показано в таблице 4.4.

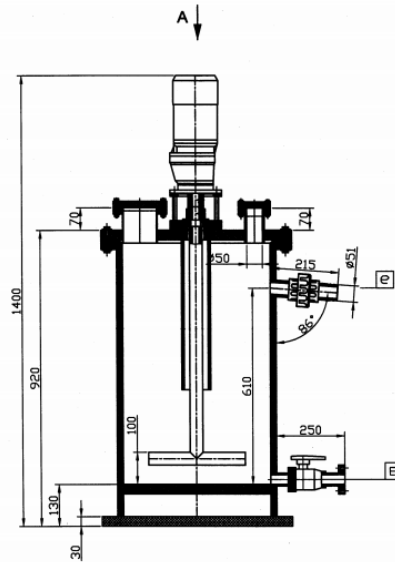


Рисунок 4.11 – Схема аппарата карбонатной конверсии фосфогипса

Таблица 4.4 – Распределение основных составляющих фосфогипса между раствором и твердой фазой при карбонатной конверсии (в расчёте на 100 г фосфогипса)

Компонент	<i>m, г</i>		
	Фосфогипс	Карбонатный осадок	Карбонатно-сульфатный раствор
SO <sub>3</sub>	44,07	0,57	43,50
CaO	32,04	32,04	–
H <sub>2</sub> O	18	–	18
SiO <sub>2</sub>	1,93	1,93	–
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> общ	1,49	1,49	–
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,02	1,02	–
Фториды	0,2	0,05	0,15
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,4	0,4	–
Ln <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,65	0,013	0,637
TiO <sub>2</sub>	0,2	0,2	–
CO <sub>2</sub>	135,85	25,17	110,68
H <sub>2</sub> O	1055,93	–	1073,93
K <sub>2</sub> O	290,23	–	290,23

В силу большего соотношения ж:т (в расчёте на массу фосфогипса составляет  $14 \pm 2$  в зависимости от содержания оксидов РЗМ) пульпа содержит  $49 \pm 1$  г/л карбонатного осадка, что предполагает её более простую транспортировку на стадию фильтрации, в отличие от «классических» способов, где получают более густую пульпу фосфомела. Кроме того, проведение процесса при более высокой температуре позволяет предположить получение более крупного осадка фосфомела.

Фильтрацию пульпы и её промывку ведут при температуре не менее  $90\text{ }^{\circ}\text{C}$  во избежание потерь РЗМ в форме гидроксидов, которые ввиду обратимости реакции (4.12), будут массово образовываться при температуре менее  $90\text{ }^{\circ}\text{C}$  (рисунок 4.4).

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 [17].

Из карбонатно-сульфатного раствора редкоземельные металлы могут быть отделены осаждением в виде гидроксидов при охлаждении раствора до  $20 \pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$  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. При использовании методов сорбции или экстракции попутно можно получить разделённые РЗМ. Однако, для этого потребуется более подробное исследование экстракционного/сорбционного разделения лантаноидов из карбонатно-сульфатных растворов.

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.

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.

#### **Выводы по главе 4**

1. Разработан способ комплексной переработки фосфогипса, включающий карбонизацию, отделение твёрдого остатка карбоната кальция и жидкой фазы, содержащей сульфат калия, карбонат калия и карбонатные комплексы редкоземельных металлов.

2. Обработку фосфогипса ведут раствором карбоната калия с концентрацией от 2 до 3 моль/л, при соотношении ж:т от 1600 до 1800, в пересчёте на сумму оксидов РЗМ, которые содержатся в фосфогипсе, процесс ведут от 4 до 5 часов при температуре от 100 до 110 °С.

3. После отделения осадка карбоната кальция из жидкой фазы выделяют сумму РЗМ в качестве побочного продукта, а затем методом кристаллизации отделяют сульфат калия как товарный продукт, при этом раствор карбоната калия является оборотным; твердый остаток карбоната кальция сушат и получают товарный продукт, удовлетворяющий требованиям по качеству к известнякам, применяемым в технологиях черной и цветной металлургии или химических технологиях.

## 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 сульфатно-карбонатный 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 ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Айринг Л. Успехи химии и технологии редкоземельных элементов: сб. статей / Под ред. Л. Айринга. М.: Металлургия. 1970. 342 с.
2. Андрианов А.М. Получение из фосфогипса сульфата аммония, окиси кальция и концентрата редкоземельных элементов. / А.М. Андрианов, Н.Ф. Русин, Г.Ф. Дайнека, Т.А. Зинченко, Т.И. Бурова // Журнал прикладной химии. 1978. Т. 2. № 7. С. 1441-1444.
3. Ахметов А.С. Применение фосфогипса в дорожном строительстве / А.С. Ахметов, Н.В. Дмитриева // Технология минеральных удобрений. 1992. С. 113-115.
4. Бейсембаева Л.К. Технология комплексной переработки фосфогипса и полигалита в химический мелиорант / Л.К. Бейсембаева, Д.А. Смагулова, Г. Махмут, А.Т. Омаров, М.Р. Танашева // Вестник КазНУ. Серия химическая. 2011. Т. 64. № 4. С. 42-45.
5. Белай Г.Е. Влияние РЗМ на процессы структурообразования и свойства железоуглеродных сплавов. / Г.Е. Белай, И.Е. Лев, А.И. Яценко, Т.И. Герасимова. - В сб.: Редкоземельные металлы и сплавы. М.: Наука. 1971. 255 с.
6. Большаков К.А. Химия и технология редких и рассеянных элементов. Часть II. Под ред. К.А. Большакова. Учеб. пособие для вузов. Изд. 2-е, перераб. и доп. М.: Высшая школа. 1976. 360 с.
7. Добрыднев Е.П. Основные результаты исследования агроэкологической эффективности фосфогипса в земледелии Краснодарского края / Е.П. Добрыднев, М.Ю. Локтионов // Плодородие. 2013. № 1. С. 7-9.
8. Дюдькин Д.А. Производство стали. Т.1. Процессы выплавки, внепечной обработки и непрерывной разливки. / Д.А. Дюдькин, В.В. Кисиленко. – М.: Теплотехник. 2008. 528 с.
9. Здановский А.Б. Справочник экспериментальных данных по растворимости многокомпонентных водно-солевых систем. Том 1. Трёхкомпонентные системы / А.Б. Здановский, Е.И. Ляховская, Р.Э. Шлеймович Л.: ГХИ. 1953. 673 с.

10. Иваницкий В.В. Фосфогипс и его использование / В.В. Иваницкий, П.В. Классен, А.А. Новиков. М.: Химия. 1990. 224 с.

11. Информационно-аналитический электронный журнал «Industrial Minerals»: Режим доступа: <http://www.indmin.com> (дата обращения: 04.11.2020).

12. Информационно-аналитический электронный ресурс ПАО «ФосАгро»: Режим доступа: <http://phosagro.ru/> (дата обращения: 23.02.2021).

13. Информационно-аналитический электронный ресурс ООО «ИГ «Инфомайн»: Режим доступа: <http://www.infomine.ru/> (дата обращения: 01.09.2020).

14. Информационно-аналитический электронный ресурс Евразийского Международного научно-аналитического журнала: Режим доступа: <http://www.m-esopomy.ru> (дата обращения: 08.03.2021).

15. Информационно-аналитический электронный ресурс центра «Минерал»: Режим доступа: <http://www.mineral.ru>. (дата обращения: 14.02.2021).

16. Информационный сайт компании Rare Element Resources Ltd: Режим доступа: <http://www.rareelementresources.com/i/pdf/RareEarthsCastorHedrickI MAR7.pdf> (дата обращения: 07.08.2020).

17. Каплунов Д.Р. Обоснование полного цикла комплексного освоения недр при разработке месторождений твердых полезных ископаемых / Д.Р. Каплунов, Д.Н. Радченко // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). 2011. Т. 1. № 12. С. 34-39.

18. Капустин Ф.Л. Особенности состава и свойства продукта переработки фосфогипса / Ф.Л. Капустин, М.А. Афанасьева, Н.А. Митюшов, С.В. Беднягин // Инновации в материаловедении и металлургии: материалы IV Международной интерактивной научно-практической конференции. 2015. С. 401-404.

19. Касимов А.М. Особенности технологии утилизации фосфогипса в качестве материала для производства гипсовых вяжущих. / А.М. Касимов, О.Е. Леонова, А.Н. Александров // Экология и здоровье человека. Охрана водного и воздушного бассейнов. Утилизация отходов. Сборник научных трудов XIII

международной научно-технической конференции. Под ред. С.В. Разметаева: В 2-х т. – Х.: УкрВОДГЕО. 2005. 960 с.

20. Коробка А.Н. Теория и практика применения фосфогипса нейтрализованного в рисоводстве: методические рекомендации. Краснодар: ВНИИ риса, 2016. 231 с.

21. Коровин С.С. Редкие и рассеянные элементы. Химия и технология. В 3-х книгах. Книга 1. Под ред. С.С. Коровина. М.: МИСИС. 1996. 376 с.

22. Косынкин В.Д. Комплексная переработка фосфогипса с получением химически осажденного мела, гипса и концентрата редкоземельных элементов / В.Д. Косынкин, О.К. Крылова // Цветные металлы. 2012. № 3. С. 31-34.

23. Международный промышленный журнал «Металлы Евразии»: Режим доступа: <http://www.eurasmnet.ru/online/2008/2/>.

24. Мещеряков Ю.Г. Промышленная переработка фосфогипса / Ю.Г. Мещеряков, С.В. Федоров. СПб.: Изд-во «Стройиздат СПб», 2007. 342 с.

25. Мирсаев Р.Н. Фосфогипсовые отходы химической промышленности в производстве строительных изделий. М.: Химия. 2004. 176 с.

26. Мирсаев Р.Н. Фосфогипсовые отходы химической промышленности в производстве стеновых изделий / Р.Н. Мирсаев, В.В. Бабков, С.С. Юнусова. М.: Москва «Химия». 2004. 352 с.

27. Михайличенко А.И. Редкоземельные металлы / А.И. Михайличенко, Е.Б. Михлин, Ю.В. Патрикеев. М.: Металлургия. 1987. 232 с.

28. Муравьев Е.И. Свойства фосфогипса и возможность его использования в сельском хозяйстве / Е.И. Муравьев, И.С. Белюченко // Экологический вестник Северного Кавказа. 2008. Т. 4. № 2. С. 5-18.

29. Патент № 2225892 Российская Федерация, МПК С22В 59/006 3/08. Способ извлечения редкоземельных элементов из фосфогипса/ Э.П. Локшин, Ю.А. Вершкова, В.Т. Калинин, О.А. Тареева, К.Г. Ивлев, С.Г. Фёдоров, О.С. Погребняк. Опубл. 20.03.2004.

30. Патент № 2293781 Российская Федерация, МПК С22В 59/00 (2006.01), С22В 3/08 (2006.01). Способ извлечения редкоземельных элементов из



фосфогипса/ Э.П. Локшин, В.Т. Калинин, К.Г. Ивлев, Б.В. Левин, О.С. Погребняк. Оpubл. 20.02.2007.

31. Патент № 2012/0114538A1 US. Способ извлечения редкоземельных элементов из фосфогипса / Ю.К. Абрамов, М. Веселов, В.М. Залевский, Н.Д. Аргунов, Л.П. Богданова, Н.А. Гукасов, Д. Евдокимов, В.Г. Тамурка, Л.В. Мотовилова. Оpubл. 25.08.2012.

32. Патент № 2258036 Российская Федерация, МПК C01F 11/00, 11/06, 11/46, 17/00. Способ комплексной переработки фосфогипса. В.А. Колокольников, В.М. Титов, А.А. Шатов. Оpubл. 10.08.2005.

33. Патент WO 2013060689 A1. Method for treating phosphate rock. A. Germeau, T. Guidi, D. Fati. Оpubл. 05.02.2013.

34. Пягай И.Н. Переработка отвального шлама глиноземного производства с извлечением скандиевого концентрата / И.Н. Пягай, В.Л. Кожевников, Л.А. Пасечник, В.М. Скачков // Записки Горного института. 2016. Т. 218. С. 225-232.

35. Писарев С.В. Водостойкий гранулят из фосфогипса для производства цемента / С.В. Писарев, А.В. Волженский, В.А. Приходько, В.И. Химченко // Строительные материалы. 1991. № 2. С. 6-8.

36. Рузин Н.Ф. Распределение кальция и РЗЭ между жидкой и твердой фазами при растворении продукта конверсии фосфогипса в азотной кислоте / Н.Ф. Рузин, Г.Ф. Дейнека, Т.Н. Бурова // Комплексное использование минерального сырья. 1978. № 5. С. 33-35.

37. Рябухин А.Г. Структурные характеристики карбонатов двухзарядных катионов ЩЗМ и 3d-элементов (Mn-Zn) / А.Г. Рябухин, О.Н. Груба // Вестник ЮУрГУ. 2010. № 31. С. 83-89.

38. Савельева И.Л. Редкоземельная промышленность России: современное состояние, ресурсные условия развития // География и природные ресурсы. 2011. №. 1. С. 122-129.

39. Сарычев Г.А. Освоение сырьевых и техногенных источников редкоземельных металлов, программный метод и комплексный подход к

созданию производственных РЗМ-мощностей // Цветные металлы. 2012. №. 3. С. 45-52.

40. Серебреников В.В. Химия редкоземельных элементов. Т. 1. Томск: ТГУ. 1959.

41. Серебреников В.В. Химия редкоземельных элементов. Т. 2. Томск: ТГУ. 1961.

42. Сидельковский М.П. Влияние редкоземельных элементов и бора на нержавеющие, жаропрочные и жаростойкие стали. В сб.: Редкоземельные металлы и сплавы. М.: Наука. 1971. 255 с.

43. Термические константы веществ. База данных. Электронное издание. – Режим доступа: <http://www.chem.msu.ru/cgi-bin/tkv.pl?show=welcome.html> (дата обращения: 04.05.2021).

44. Эвенчик С.Д. Фосфогипс и его использование / Под ред. С.Д. Эвенчика, А.А. Новикова. М.: Химия. 1990. 449 с.

45. Явойский В.И. Металлургия стали. / В.И. Явойский, С.Л. Левин, В.И. Бабтизманский. М.: Metallurgy. 1973. 815 с.

46. Якобше Р.Я. Повышение однородности осевой зоны непрерывнолитых слэбов методами внешних воздействий. / Р.Я. Якобше, Ю.Я. Скок, В.Н. Баранова. // Metallurgical and Mining Industry. 2002 № 10. С. 143-146.

47. Akhmetov A.S. Technical and economic characteristics of phosphogypsum processing for sulfuric acid and binders / A.S. Akhmetov, E.B. Yarosh // Technology of mineral fertilizers. 1986. P. 10-13.

48. Althyabat S. REE extraction from phosphoric acid, phosphoric acid sludge, and phosphogypsum / S. Althyabat, P. Zhang // Journal of Mineral Processing and Extractive Metallurgy. Transactions of the Institutions of Mining and Metallurgy: Section C. 2015. Vol. 124. Iss. 3. P. 143-150: DOI 10.1179/1743285515Y.0000000002.

49. Azimi G. Modelling of Calcium Sulphate Solubility in Concentrated Multi-Component Sulphate Solutions / G. Azimi, V. Papangelakis // Fluid Phase Equilibria. 2017. Vol. 260. Iss. 2. P. 300-315: DOI:10.1016/j.fluid.2007.07.069.

50. Becker P. Phosphates and Phosphoric Acid: Raw Materials, Technology, and Economics of the Wet Process. New York: Marcel Dekker. 1984. 608 p.: DOI 10.1002/cite.330560603.

51. Benmore R.A. Origin of sedimentary francolite from its sulfur and carbon isotope composition / R.A. Benmore, M.L. Coleman, J.M. McArthur // Nature. 1983. Vol. 302. Iss. 5908. P. 516-518: DOI 10.1038/302516a0.

52. Cantrell K.J. Rare earth element complexation by carbonate and oxalate ions / K.J. Cantrell, R.H. Byrne // Geochimica et Cosmochimica Acta. 1987. Vol. 51. Iss. 3. P. 597-605: DOI 10.1016/0016-7037(87)90072-X.

53. Chegwiddden J. Rare earths supply and demand, a European market focus. / J. Chegwiddden, D.J. Kingsnorth. // Industrial Minerals. 2002. V. 415. P. 52-61.

54. Ciavatta L. Studies on Metal Carbonate Equilibria. 3. The Lanthanum (III) Carbonate Complexes in Aqueous Perchlorate Media / L. Ciavatta, D. Ferri, I. Grenthe, F. Salvatore, K. Spahiu // Acta Chemica Scandinavica. 1981. V.35A. P.403-413: DOI 10.3891/acta.chem.scand.35a-0403.

55. Degirmenci N. Application of phosphogypsum in soil stabilization / N. Degirmenci, A. Okucu A. Turabi // Building and Environment. 2007. Vol. 42. P. 3393-3398: DOI 10.1016/j.buildenv.2006.08.010.

56. Dueñas C. Exhalation of  $^{222}\text{Rn}$  from phosphogypsum piles located at the Southwest of Spain / C. Dueñas, E. Liger, S. Cañete, M. Pérez, J.P. Bolívar // Journal of Environmental Radioactivity. 2007. Vol. 95. Iss. 2-3. P. 63-74: DOI 10.1016/j.jenvrad.2007.01.012.

57. Ennaciri Y. Comparative study of  $\text{K}_2\text{SO}_4$  production by wet conversion from phosphogypsum and synthetic gypsum / Y. Ennaciri, H. El Alaoui-Belghiti, M. Bettach // Journal of Materials Research and Technology. 2019. Vol. 8. Iss. 3. P. 2586-2596: DOI 10.1016/j.jmrt.2019.02.013.

58. Ennaciri Y. Conversion of phosphogypsum to sodium sulfate and calcium carbonate in aqueous solution/ Y. Ennaciri, M. Bettach, A. Cherrat, A. Zegzouti // Journal of Material Environmental Science. 2016. Vol. 7. Iss. 6. P. 1925-1932.

59. European Commission: Report on critical raw materials and the circular economy. November 2018: DOI: 10.2873/167813.

60. Fan J. Effect of yttrium, calcium and zirconium on ignition-proof principle and mechanical properties of magnesium alloys / J. Fan, Z. Chen, W. Yang, S. Fang, B. Xu // *Journal of Rare Earths*. 2012. Vol. 30. Iss. 1. P. 74-78: DOI: 10.1016/S1002-0721(10)60642-4.

61. Ferri D. Studies on Metal Carbonate Equilibria. 5. The Cerium (III) Carbonate Complexes in Aqueous Perchlorate Media / D. Ferri, I. Grenthe, S. Hietanen, F. Salvatore // *Acta Chemica Scandinavica*. 1983. V. 37A, P. 359-365: DOI 10.3891/acta.chem.scand.37a-0359.

62. Habashi F. Solvent extraction in the phosphate fertilizer industry // *EPD Congress 1998*. P. 201-218.

63. Habashi F. The recovery of the lanthanides from phosphate rock // *Journal of Chemical Technology and Biotechnology. Chemical Technology*. 1985. Vol. 35. Iss. 1. P. 5-14: DOI 10.1002/jctb.5040350103.

64. Hammas-Nasri I. Rare earths concentration from phosphogypsum waste by two-step leaching method / I. Hammas-Nasri, K. Horchani-Naifer, M. Férida, D. Barca // *International Journal of Mineral Processing*. 2016. Vol. 149. P. 78-83: DOI 10.1016/j.minpro.2016.02.011.

65. Hao F. Effects of rare earth oxide on hard-facing metal microstructure of medium carbon steel and its refinement mechanism / F. Hao, B. Liao, D. Li, L. Liu, T. Dan, X. Ren, Q. Yang // *Journal of Rare Earths*. 2011. Vol. 29. Iss. 6. P. 609-613: DOI: 10.1016/S1002-0721(10)60507-8.

66. Jarosinski A. Development of the Polish wasteless technology of apatite phosphogypsum utilization with recovery of rare-earths / A. Jarosinski, J. Kowalczyk, C. Mazanek // *Journal of Alloys Compounds*. 1993. Vol. 200. Iss. 1-2. P. 147-150: DOI 10.1016/0925-8388(93)90485-6.

67. Johannesson K.H. Rare earth element complexation behavior in circumneutral pH groundwaters: Assessing the role of carbonate and phosphate ions / K.H. Johannesson, K.J. Stetzenbach, V.F. Hodge, W.B. Lyons // *Earth and Planetary*

Science Letters. 1996. Vol. 139. Iss. 1-2. P. 305-319: DOI 10.1016/0012-821X(96)00016-7.

68. Johannesson K.H. Rare-earth element geochemistry of Colour Lake, an acidic freshwater lake on Axel Heiberg Island, Northwest Territories, Canada / K.H. Johannesson, W.B. Lyons // *Chemical Geology*. 1995. Vol. 119. Iss. 1-4. P. 209-223: DOI: 10.1016/0009-2541(94)00099-T.

69. Köhler S.J. Experimental studies of REE fractionation during water–mineral interactions: REE release rates during apatite dissolution from pH 2.8 to 9.2 / S.J. Köhler, N. Harouiya, C. Chaïrat, E.H. Oelkers // *Chemical Geology*. 2005. Vol. 222. P. 168-182: DOI 10.1016/j.chemgeo.2005.07.011.

70. Kolokolnikov V.A. Processing Rare-Earth Element Concentrate Obtained from Phosphogypsum / V.A. Kolokolnikov, M.I. Kovalev // *Chemistry for Sustainable Development*. 2009. Vol. 17. P. 261-266.

71. Koopman C. Extraction of lanthanides from the phosphoric acid production process to gain a purified gypsum and a valuable lanthanide by-product / C. Koopman, G.J. Witkamp // *Hydrometallurgy*. 2000. Vol. 58. Iss. 1. P. 51-60: DOI 10.1016/S0304-386X(00)00127-4.

72. Kosynkin V.D. Comprehensive Processing of Phosphogypsum Resulting in the Production of Chemically Precipitated Chalk, Gypsum, and Concentrate of Rare-Earth Elements / V.D. Kosynkin, T.T. Selivanovsky, K.M. Smirnov, O.K. Krylova // *Nonferrous Metals*. 2012. Vol. 3. P. 31-34.

73. Kouraim M.N. Leaching of Lanthanides from Phosphogypsum Waste using Nonyl Phenol Ethoxylate Associated with HNO<sub>3</sub> and HCl / M.N. Kouraim, M.M. Fawzy, O.S. Helaly // *International Journal of Sciences: Basic and Applied Research*. 2014. Vol. 16. Iss. 2. P. 31-44.

74. Kulczyckaa J. Evaluation of the recovery of Rare Earth Elements (REE) from phosphogypsum waste – case study of the WIZÓW Chemical Plant (Poland) / J. Kulczyckaa, Z. Kowalskib, M. Smolc, W.H. Herbert // *Journal of Cleaner Production*. 2016. V. 113. P. 345-354: DOI 10.1016/j.jclepro.2015.11.039.

75. Lachehab A. Utilization of phosphogypsum in CO<sub>2</sub> mineral sequestration by producing potassium sulphate and calcium carbonate / A. Lachehab, O. Mertah, A. Kherbeche, H. Hassoune. // *Materials Science for Energy Technologies*. 2020. Vol. 3. P. 611-620: DOI 10.1016/j.mset.2020.06.005.

76. Lee J.H. Complexation of trivalent rare earth elements (Ce, Eu, Gd, Tb, Yb) by carbonate ions / J.H. Lee, R.H. Byrne // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1993. Vol. 57. Iss. 2. P. 295-302: DOI 10.1016/0016-7037(93)90432-V.

77. Lee J.H. Examination of comparative rare earth element complexation behavior using linear free-energy relationships / J.H. Lee, R.H. Byrne // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1992. Vol. 56. Iss. 3. P. 1127-1137: DOI 10.1016/0016-7037(92)90050-S.

78. Lee M.G. Mineral carbonation of flue gas desulfurization gypsum for CO<sub>2</sub> sequestration / M.G. Lee, Y.N. Jang, K.W. Ryu, W. Kim, J. Bang // *Energy*. 2012. Vol. 47. Iss. 1. P. 370-377: DOI 10.1016/j.energy.2012.09.009.

79. Litvinova T. Thermodynamic justification of the extraction of rare-earth metals during the carbonate conversion of secondary phosphate raw materials / T. Litvinova, **I. Oleynik**, D. Lutskiy // *ARNP Journal of Engineering and Applied Sciences*. 2020. Vol. 15 (23). PP. 2919-2924.

80. Liu X. Comparative carbonate complexation of yttrium and gadolinium at 25 °C and 0,7 mol/dm<sup>3</sup> ionic strength / X. Liu, R.H. Birne // *Marine Chemistry*. 1995. Vol. 51. Iss. 3. P. 213-221: DOI 10.1016/0304-4203(95)00067-4.

81. Liu X. Comprehensive Investigation of Yttrium and Rare Earth Element Complexation by Carbonate Ions Using ICP–Mass Spectrometry / X. Liu, R.H. Birne // *Journal of Solution Chemistry*. 1998. Vol. 27. P. 803–815: DOI 10.1023/A:1022677119835.

82. Lokshin E.P. Leaching of Lanthanides from phospho-hemihydrate with nitric acid / E.P. Lokshin, Y.A. Vershkova, A.V. Vershkov, O.A. Tareeva // *Russian Journal of Applied Chemistry*. 2002. Vol. 75. P. 1753-1759: DOI 10.1023/A:1022285330832.

83. Lundqvist R. Hydrophilic Complexes of the Actinides. I. Carbonates of Trivalent Americium and Europium // *Acta Chemica Scandinavica*. 1982. Vol. 36A. P. 741-750: DOI 10.3891/acta.chem.scand.36a-0741.

84. Luo Y-R. Carbonate complexation of yttrium and the rare earth elements in natural waters / Y-R. Luo, R.H. Byrne // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2004. Vol. 68. Iss. 4. P. 691-699: DOI 10.1016/S0016-7037(03)00495-2.

85. Marović G.  $^{226}\text{Ra}$  and possible water contamination due to phosphate fertilizer production / G. Marović, J. Senčar // *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. 1995. Vol. 200. Iss. 1. P. 9-18: DOI 10.1007/BF02164816.

86. Lutskiy D. Effect of anion composition on the extraction of cerium (III) and yttrium (III) by oleic acid / D. Lutskiy, T. Litvinova, **I. Olejnik**, I. Fialkovskiy // *ARPJ Journal of Engineering and Applied Sciences*. 2018. Vol. 13 (9). PP. 3152-3161.

87. Mulopo J. Phosphogypsum Conversion to Calcium Carbonate and Utilization for Remediation of Acid Mine Drainage / J. Mulopo, D. Ikhu-Omoregbe // *Journal of Chemical Engineering and Process Technology*. 2012. Vol. 3. Iss. 2. P.1-6: DOI 10.4172/2157-7048.1000129.

88. Ohta A. Rare earth element partitioning between Fe oxyhydroxide precipitates and aqueous NaCl solutions doped with  $\text{NaHCO}_3$ : Determinations of rare earth element complexation constants with carbonate ions / A. Ohta, I. Kawabe // *Geochemical journal GJ*. 2000. Vol. 34. Iss. 6. P. 439-454: DOI 10.2343/geochemj.34.439.

89. Parreira A.B. Influence of Portland cement type on unconfined compressive strength and linear expansion of cement-stabilized phosphogypsum / A.B. Parreira, A.R.K. Kobayashi Jr, O.B. Silvestre // *Journal of Environmental Engineering*. 2003. Vol. 129. P. 956-960: DOI: 10.1061/(ASCE)0733-9372(2003)129:10(956).

90. Pearson R.G. Absolute Electronegativity and Hardness: Application to Inorganic Chemistry // *Journal of Inorganic Chemistry*. 1988. Vol. 27. P. 734-740: DOI 10.1021/acs.jpcc.1c00099.

91. Pérez-Moreno S.M.  $\text{CO}_2$  sequestration by indirect carbonation of artificial gypsum generated in the manufacture of titanium dioxide pigments / S.M. Pérez-

Moreno, M.J. Gázquez., J.P. Bolívar // *Chemical Engineering Journal*. 2015. Vol. 262, 737-746: DOI 10.1016/j.cej.2014.10.023.

92. Powell R.E. The Entropy of Aqueous Solutes / R.E. Powell, W.M. Latimer // *The Journal of Chemical Physics*. 1951. Vol. 19. Iss. 9. P. 1139-1143: DOI 10.1063/1.1748492.

93. Preston J.S. The recovery of a mixed rare-earth oxide and the preparation of cerium, europium and neodymium oxides from a South African phosphoric acid sludge by solvent extraction / J.S. Preston, A.C. du Preez // *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*. 1998. Vol. 18. Iss. 2. P. 175-200: DOI 10.1080/08827509808914156.

94. Preston J.S. The recovery of rare earth oxides from a phosphoric acid by-product. Part 1: Leaching of rare earth values and recovery of a mixed rare earth oxide by solvent extraction / J.S. Preston, P.M. Cole, W.M. Craig, A.M. Feather // *Hydrometallurgy*. 1996. Vol. 41. Iss. 1. P. 1-19: DOI 10.1016/0304-386X(95)00051-H.

95. Preston J.S. The recovery of rare earth oxides from a phosphoric acid by-product. Part 2: The preparation of high-purity cerium dioxide and recovery of a heavy rare earth oxide concentrate / J.S. Preston, P.M. Cole, A.C. du Preez, M.H. Fox, A.M. Fleming // *Hydrometallurgy*. 1996. Vol. 41. Iss. 1. P. 21-44: DOI 10.1016/0304-386X(95)00067-Q.

96. Ramatowski T. Spheroidization of vanadium carbide in Fe-C-V alloys / T. Ramatowski, M. Serafin, M. Kawalec // *STAL Metale & Nowe Technologie*. 2011. Vol. 11. Iss. 12. P. 31-33.

97. Reijnders L. Cleaner phosphogypsum, coal combustion ashes and waste incineration ashes for application in building materials, A review // *Building and Environment*. 2007. Vol. 42. Iss. 2. P. 1036-1042: DOI 10.1016/j.buildenv.2005.09.016.

98. Report on critical raw materials for the EU. Report of the Ad hoc Working Group on defining critical raw materials. May 2014. 41 p.

99. Rychkov V.N. Recovery of rare earth elements from phosphogypsum / V.N. Rychkov, E.V. Kirillov, S.V. Kirillov, V.S. Semenishchev, G.M. Bunkov,



M.S. Botalov, D.V. Smyshlyaev, A.S. Malyshev // Journal of Cleaner Production. 2018. Vol. 196. P. 674-681: DOI: 10.1016/j.jclepro.2018.06.114.

100. Rutherford P.M. Heterogeneous distribution of radionuclides, barium and strontium in phosphogypsum by-product / P.M. Rutherford, M.J. Dudas, J.M. Arocena // Science of the Total Environment. 1996. Vol. 180. Iss. 3. P. 201-209: DOI 10.1016/0048-9697(95)04939-8.

101. Rutherford P.M. Environmental impacts of phosphogypsum / P.M. Rutherford, M.J. Dudas, R.A. Samek // The Science of the Total Environment. 1994. Vol. 149. Iss. 1-2. P. 1-38: DOI 10.1016/0048-9697(94)90002-7.

102. Shannon R.D. Effective ionic radii and crystal chemistry / R.D. Shannon, C.T. Prewitt // Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry. 1970. V. 32. Issue 5. P. 1427-1441: DOI 10.1016/0022-1902(70)80629-7.

103. Sizyakov V.M. Technology of complex processing of phosphogypsum by conversion method to produce ammonium sulfate, phosphomel and new products / V.M. Sizyakov, S.V. Nutrihina, B.V. Levin // Journal of Mining Institute. 2012. Vol. 119. P. 239–244.

104. Spahiu K. A selected thermodynamic database for REE to be used in HLNW performance assessment exercises / K. Spahiu, J. Bruno – электронный ресурс: <https://www.osti.gov/etdeweb/servlets/purl/430040>.

105. Spahiu K. Studies on Metal Carbonate Equilibria. 11. Yttrium(III) Carbonate Complex Formation in Aqueous Perchlorate Media of Various Ionic Strengths // Acta Chemica Scandinavica. 1985. V. 39A, P. 33-45: DOI 10.3891/acta.chem.scand.39a-0033.

106. Study on the EU's list of critical raw materials (2020). Final report: DOI: 10.2873/11619.

107. Szlauer B. Hydrobiological characteristics of ponds collecting effluents from a phosphogypsum tip of the polyc chemical works near Szczecin / B. Szlauer, M. Szwanefeld, H.W. Jakubiec, K. Kolasa // Acta Hydrobiologica. 1990. Vol. 32. № 1-2. P. 27-34.

108. Taketatsu T. Dissolution and Anion Exchange Behavior of the Rare Earth Elements in Potassium and Ammonium Carbonate Solutions // Bulletin of the Chemical Society of Japan. 1963. Vol. 36. Iss. 5. P. 549-553: DOI 10.1246/bcsj.36.549.
109. US EPA, 2002. U. S. Environmental Protection Agency 2002 National Emission Standards for Hazardous Air Pollutants.
110. Vis G.N. Process of Manufacturing Ammonium Sulfate. US Patent № 1152244. 1915.
111. Vlasjan S.V. Producing calcium nitrate and rare-earth element concentrates by phosphogypsum conversion / S.V. Vlasjan, N.D. Voloshin, A.B. Shestozub // *Cheminè tehnologija*. 2013. № 2 Iss. 64. P. 58-62: DOI 10.5755/j01.ct.64.2.6024.
112. Walawalkar M. Sustainable Processing of Phosphogypsum Waste Stream for the Recovery of Valuable Rare Earth Elements / M. Walawalkar, C.K. Nichol, G. Azimi // *REWAS*. 2016. P. 107-112: DOI 10.1007/978-3-319-48768-7\_16.
113. Wang M. Effect of rare earth addition on continuous heating transformation of a high-speed steel for rolls / M. Wang, L. Chen, Z. Wang, E. Bao // *Journal of Rare Earths*. 2012. Vol. 30. Iss. 1. P. 84-89: DOI: 10.1016/S1002-0721(10)60644-8.
114. Witte J.F., Wit J.J. Manufacture of Ammonium Sulfate from Gypsum. US Patent 3687620.1972.
115. Xing S. Effect of cerium on abrasive wear behavior of hard-facing alloy / S. Xing, S. Yu, Y. Deng, M. Dai, L. Yu // *Journal of Rare Earths*. 2012. Vol. 30. Iss. 1. P. 69-73: DOI: 10.1016/S1002-0721(10)60641-2.
116. Yang J. Preparation of load-bearing building materials from autoclaved phosphogypsum / J. Yang, W. Liu, L. Zhang, B. Xiao // *Construction and Building Materials*. 2009. Vol. 23. P. 687-693: DOI 10.1016/j.conbuildmat.2008.02.011.
117. Zhang P. Comprehensive Recovery and Sustainable Development of Phosphate Resources // *Procedia Engineering*. 2014. Vol. 83. P. 37-51: DOI 10.1016/j.proeng.2014.09.010.
118. Zhao H. Experimental study of enhanced phosphogypsum carbonation with ammonia under increased CO<sub>2</sub> pressure / H. Zhao, H. Li, W. Bao, C. Wang, S. Li,

W. Lin // Journal of CO<sub>2</sub> Utilization. 2015. Vol. 11. P. 10-19:  
DOI 10.1016/j.jcou.2014.11.004.

**СПИСОК ИЛЛЮСТРАТИВНОГО МАТЕРИАЛА*****РИСУНКИ***

Рисунок 1.1 – Критически важные материалы по данным [59, 98, 106]

Рисунок 1.2 – Изотермы кислорода в железе при 1600 °С при раскислении лантаном, иттрием и церием

Рисунок 1.3 – Схема переработки апатитового сырья сернокислотным способом

Рисунок 1.4 – Общая схема переработки редкоземельного сырья

Рисунок 1.5 – Схема переработки бастнезитового (карбонатного) сырья

Рисунок 1.6 – Принципиальная схема отделения монацита и ксенотима при переработке минеральных песков, содержащих цирконий, торий и РЗМ

Рисунок 1.7 – Обобщённая схема кислотной переработки фосфогипса с получением РЗМ

Рисунок 1.8 – Принципиальная схема жидкостной карбонизации фосфогипса

Рисунок 1.9 – Принципиальная схема газо-жидкостной карбонизации фосфогипса

Рисунок 1.10 – Схема карбонатно-аммиачной конверсии фосфогипса с получением концентрата РЗМ

Рисунок 1.11 – Схема переработки фосфогипса с получением стронция и РЗМ

Рисунок 1.12 – Схема карбонатной конверсии фосфогипса с кислотной обработкой карбонатного остатка

Рисунок 3.1 – Зависимости изменения энергии Гиббса и энтальпии реакции  $2\text{LnPO}_4 + 2\text{CO}_{3,aq}^{2-} = \text{Ln}_2(\text{CO}_3)_3 + 2\text{PO}_{4,aq}^{3-}$

Рисунок 3.2 – Зависимость изменения энергии Гиббса получения карбонатов лантаноидов из их фосфатов от температуры

Рисунок 3.3 – Зависимость изменения энергии Гиббса растворения фосфатов лантаноидов в карбонатных средах с образованием монокарбонатного комплекса

Рисунок 3.4 – Зависимость изменения энергии Гиббса растворения фосфатов лантаноидов в карбонатных средах с образованием бикарбонатного комплекса

Рисунок 3.5 – Влияние температуры на образование карбонатных соединений РЗМ (для температур 25, 50 и 90 °С)

Рисунок 3.6 – Зависимость изменения энергии Гиббса растворения сульфатов лантаноидов с образованием  $\text{LnCO}_{3,aq}^+$

Рисунок 3.7 – Зависимость изменения энергии Гиббса растворения сульфатов лантаноидов с образованием  $\text{Ln}(\text{CO}_3)_{2,aq}^-$

Рисунок 3.8 – Влияние температуры на образование карбонатных комплексов РЗМ из их сульфатов (для температур 25, 50 и 90 °С)

Рисунок 3.9 – Зависимость изменения энергии Гиббса растворения карбонатов лантаноидов с образованием монокарбонатного комплекса

Рисунок 3.10 – Зависимость изменения энергии Гиббса растворения карбонатов лантаноидов с образованием бикарбонатного комплекса

Рисунок 3.11 – Влияние температуры на образование карбонатных комплексов РЗМ (для температур 25, 50 и 90 °С)

Рисунок 3.12 – Влияние скорости перемешивания на степень извлечения иттрия и лантаноидов в раствор

Рисунок 3.13 – Зависимость степени извлечения в раствор фосфатов лантаноидов от концентрации карбоната калия при продолжительности перемешивания 2 часа и температуре 90 °С

Рисунок 3.14 – Зависимость степени извлечения в раствор фосфатов лантаноидов от концентрации карбоната калия при продолжительности перемешивания 6 часов и температуре 90 °С

Рисунок 3.15 – Влияние температуры и продолжительности контакта фаз на степень извлечения цериевых РЗМ (для Се – церия и Nd – неодима)

Рисунок 3.16 – Влияние температуры и продолжительности контакта фаз на степень извлечения иттриевых РЗМ (для Y – иттрия и Yb – иттербия)

Рисунок 3.17 – Зависимости логарифма массы от времени, полученные при растворении фосфата лантаноида в 2 М растворе карбоната калия при различных температурах эксперимента: *a* – для иттрия, *b* – для церия, *v* – для неодима, *z* – для иттербия

Рисунок 3.18 – Зависимости логарифма массы от времени и концентрации реагента, полученные при растворении фосфата лантаноида при температуре 90 °С: *a* – для иттрия, *б* – для церия, *в* – для неодима, *г* – для иттербия

Рисунок 3.19 – Зависимость степени извлечения Се – церия и Nd – неодима от температуры и продолжительности перемешивания

Рисунок 3.20 – Зависимость степени извлечения Y – иттрия и Yb – иттербия от температуры и продолжительности перемешивания

Рисунок 3.21 – Зависимость логарифма мгновенной скорости реакции растворения: *a*) фосфата церия, *б*) фосфата неодима в карбонатных средах

Рисунок 3.22 – Зависимость логарифма мгновенной скорости реакции растворения: *a*) фосфата иттрия, *б*) фосфата иттербия в карбонатных средах

Рисунок 4.1 – Влияние соотношения масс твердой и жидкой фаз на извлечение РЗМ в карбонатный раствор

Рисунок 4.2 – Влияние pH на извлечение РЗМ в карбонатный раствор

Рисунок 4.3 – Зависимость логарифма константы равновесия реакции получения гидроксидов лантаноидов из их фосфатов от температуры

Рисунок 4.4 – Зависимость изменения энергии Гиббса образования карбонатных комплексов РЗМ из гидроксидов от температуры

Рисунок 4.5 – Зависимости степени извлечения РЗЭ в сульфатно-карбонатный раствор от концентрации карбоната калия и температуры при соотношении ж:т = 1600

Рисунок 4.6 – Зависимости степени извлечения РЗЭ в сульфатно-карбонатный раствор от соотношения ж:т = 1600, температуре от 90 до 120 °С и концентрации карбоната калия 2,5 моль/л

Рисунок 4.7 – Диаграмма состояния системы  $K_2SO_4 - K_2CO_3 - H_2O$ , построенная по данным [9]

Рисунок 4.8 – Диаграмма состояния системы  $Na_2SO_4 - Na_2CO_3 - H_2O$ , построенная по данным [9]

Рисунок 4.9 – Диаграмма состояния системы  $Na_2SO_4 - Na_2CO_3 - H_2O$ , построенная по данным [9]

Рисунок 4.10 – Принципиальная схема комплексной переработки фосфогипса с попутным получением РЗМ

Рисунок 4.11 – Схема аппарата карбонатной конверсии фосфогипса

### **ТАБЛИЦЫ**

Таблица 1.1 – Применение лигатур, содержащих РЗМ, при производстве некоторых серийных марок стали

Таблица 1.2 – Балансовые месторождения, содержащие редкие и редкоземельные металлы

Таблица 1.3 – Содержание суммы оксидов РЗМ в фосфогипсе и в РЗМ-содержащих рудах

Таблица 1.4 – Относительное содержание оксидов РЗМ в фосфогипсе и других «традиционных» источниках

Таблица 2.1 – Концентрация редкоземельных элементов в фосфогипсе по данным

Таблица 3.1 – Термодинамические характеристики образования карбонатов лантаноидов

Таблица 3.2 – Термодинамические характеристики образования фосфатов лантаноидов

Таблица 3.3 – Константы устойчивости карбонатных комплексов РЗМ:  $\text{LnCO}_3^+$  -  $K_1$  и  $\text{Ln}(\text{CO}_3)_2^-$  -  $K_2$ , приведённые к температуре 25 °С

Таблица 3.4 – Изменение энергии Гиббса образования карбонатных комплексов РЗМ

Таблица 3.5 – Расчёт энтропии и теплового эффекта образования карбонатных комплексов иттрия и лантаноидов

Таблица 3.6 – Изменение энергии Гиббса и тепловой эффект реакции растворения фосфатов РЗМ в карбонатных средах

Таблица 3.7 – Изменение энергии Гиббса и тепловой эффект реакции образования карбонатов РЗМ из их сульфатов

Таблица 3.8 – Изменение энергии Гиббса и тепловой эффект реакции растворения сульфатов РЗМ в карбонатных средах

Таблица 3.9 – Изменение энергии Гиббса и тепловой эффект реакции растворения карбонатов РЗМ в карбонатных средах

Таблица 3.10 – Уравнения зависимости логарифма массы фосфата лантаноида от времени

Таблица 3.11 – Уравнения зависимости логарифма массы фосфата лантаноида от времени при разных концентрациях реагента

Таблица 3.12 – Зависимости степени извлечения от времени и температуры

Таблица 3.13 – Время, достижения заданной степени превращения, час

Таблица 3.14 – Мгновенные скорости ( $da/dt$ ) растворения фосфатов лантаноидов в карбонатных средах

Таблица 3.15 – Зависимости логарифма скорости реакции от температуры

Таблица 3.16 – Кинетические параметры растворения фосфатов лантаноидов в карбонатных средах

Таблица 4.1 – Термодинамические характеристики образования гидроксидов лантаноидов

Таблица 4.2 – Расчёт энергии Гиббса и теплового эффекта образования карбонатных комплексов иттрия и лантаноидов из их гидроксидов

Таблица 4.3 – Состав фосфогипса (по основным компонентам)

Таблица 4.4 – Распределение основных составляющих фосфогипса между раствором и твердой фазой при карбонатной конверсии (в расчёте на 100 г фосфогипса)