

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»  
Физико-технологический институт  
Кафедра редких металлов и наноматериалов

На правах рукописи



Кириллов Сергей Владимирович

Физико-химические основы интенсификации процесса извлечения редкоземельных металлов из фосфогипса

2.6.8. Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель  
доктор химических наук, профессор  
Рычков Владимир Николаевич

Екатеринбург – 2021

## ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение .....	4
1 Выделение редкоземельных элементов из фосфогипса.....	10
1.1 Конверсионные методы переработки фосфогипса с выделением РЗЭ.....	12
1.2 Выделение РЗЭ из фосфогипса с применением различных выщелачивающих агентов.....	15
1.2.1 Извлечение РЗЭ из фосфодигидрата сульфата кальция.....	16
1.2.2 Извлечение РЗЭ из фосфополугидрата сульфата кальция.....	22
1.3 Обзор методов обогащения фосфогипса для выделения РЗЭ и методов активации их извлечения.....	27
1.4 Выводы .....	32
2 Формы нахождения редкоземельных элементов в фосфогипсе полученном по дигидратной или полугидратной схеме.....	34
2.1 Оборудование, материалы и методики исследований.....	34
2.2 Характеристика «лежалых» и «свежих» синтезированных образцов ФДГ и ФПГ.....	42
2.3 Формы нахождения редкоземельных элементов и стронция в синтезированных образцах ПСК и ДСК.....	55
2.4 Исследование послойного распределения РЗЭ в кристаллах сульфата кальция методом ВИМС.....	66
2.5 Выводы .....	78
3 Влияние предварительной механоактивации на извлечение редкоземельных элементов в раствор при сернокислотном выщелачивании.....	80
3.1 Оборудование, материалы и методики исследований.....	81
3.2 Влияние механоактивации на интенсификацию процесса извлечения редкоземельных металлов при сернокислотном выщелачивании фосфогипса .....	86
3.3 Выводы .....	96
4 Сорбционное выщелачивание редкоземельных элементов из фосфогипса .....	97
4.1 Объекты исследования. Методы анализа и методики исследований .....	99
4.1.1 Характеристика объекта исследования .....	99
4.1.2 Оборудование, материалы и методики исследований.....	101
4.2 Ионные равновесия в растворе выщелачивания фосфогипса серной кислотой ...	107
4.3 Равновесие и кинетика сорбционного выщелачивания РЗЭ	

из пульпы фосфогипса .....	111
4.3.1 Равновесие сорбционного выщелачивания РЗЭ.....	111
4.3.2 Кинетика сорбционного выщелачивания РЗЭ из фосфогипса .....	124
4.3.3 Десорбция РЗЭ из насыщенного сульфокатионита .....	127
4.3.4 Осаждение коллективного концентрата РЗЭ.....	135
4.3.5 Сорбционное выщелачивание фтора и фосфора из фосфогипса.....	136
4.4 Выводы .....	142
5 Разработка технологии извлечения редкоземельных элементов из фосфогипса.....	144
5.1 Разработка технологической схемы процесса .....	144
5.2 Методика проведения сорбционного выщелачивания РЗЭ из пульпы фосфогипса .....	145
5.3 Методика исследования десорбции и осаждения концентрата РЗЭ .....	146
5.4 Отработка технологии переработки фосфогипса.....	148
5.5 Выводы .....	154
Заключение .....	156
Список сокращений и условных обозначений.....	159
Список литературы .....	161

## ВВЕДЕНИЕ

### Актуальность темы и степень ее разработанности

Прогрессирующее увеличение численности населения Земли ставит перед человечеством проблему необходимости повышения продуктивности сельского хозяйства, что в первую очередь зависит от плодородия почв. Истощаемость почв посевных площадей можно ликвидировать только путем применения минеральных удобрений, важнейшими из которых являются фосфорсодержащие удобрения. В настоящее время значительная часть фосфорсодержащих минеральных удобрений производится с использованием экстракционной фосфорной кислоты (ЭФК). Это является причиной резкого увеличения производства фосфорных удобрений, что в свою очередь приводит к резкому увеличению фосфогипса- отхода производства фосфорсодержащих удобрений. Так, ежегодно в мире образуется более 200 млн тонн фосфогипса (в пересчете на сухой дигидрат сульфата кальция), в том числе в России около 12,5 млн тонн. Накопление такого количества фосфогипса представляет серьезную угрозу для окружающей среды и провоцирует социальную напряженность в районах размещения данных отходов. При этом необходимо отметить, что фосфогипс представляет собой продукт, обладающий значительным потенциалом для вторичного использования в различных сферах хозяйственной деятельности. В развитых странах мира, например, используется около 30 % образующегося фосфогипса. В России, к сожалению, этот показатель не превышает 1 %.

В свете вышеизложенного проблема утилизации фосфогипса в России является весьма **актуальной**. Особенно важной задачей становится комплексная переработка фосфогипса с извлечением содержащихся в нем полезных элементов и последующем использованием основной части в строительной индустрии. Как уже отмечалось в мире практика использования фосфогипса достаточно широкая. Он используется при производстве вяжущих, серной кислоты, сульфата аммония, сельском хозяйстве. Имеются сведения об использовании его и как источника редкоземельных металлов.

В России фосфогипс в основном задействуется для производства строительных материалов. При этом сдерживающим фактором его масштабного применения являются примеси, такие как фосфор и фтор, которые снижают качество гипса для использования в строительстве. В последнее время появился ряд крупных проектов по извлечению

редкоземельных элементов (РЗЭ) из фосфогипса. Так, Росатом и компания «Скайград» планируют реализовать проект по извлечению РЗЭ из фосфогипса, образуемого в производстве АО «Воскресенские минеральные удобрения».

В зависимости от технологической схемы производства ЭФК в фазу фосфогипса переходит от 50 до 70 % РЗЭ в случае применения дигидратной либо до 90 % при осуществлении полугидратной схемы. Основным способом отчистки фосфогипса от примесей РЗЭ является их выщелачивание минеральными кислотами. Наиболее широкое распространение получили способы выщелачивания растворами серной кислоты, так как она является относительно дешевым реагентом, не вносящим при выщелачивании никаких дополнительных ионов, не желательных при производстве строительных материалов.

Анализ исследований по сернокислотному выщелачиванию РЗЭ различной концентрации из «лежалых» (с отвала) и «свежих» фосфогипсов, полученных по различным схемам на разных предприятиях, показал, что при использовании серной кислоты приемлемой концентрации, достичь высоких степеней извлечения редкоземельных элементов не удастся. Это является существенным недостатком как сернокислотных, так и других разработок технологий извлечения РЗЭ из фосфогипса. На преодоление этих недостатков и направлена настоящая работа.

### **Цель работы.**

Научное обоснование использования механической и химической активации для повышения извлечения редкоземельных элементов из фосфогипса сорбционным выщелачиванием.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие **задачи**:

– определить возможные формы нахождения РЗЭ в лежалых (взятых с отвала) и свежих образцах фосфодигидрата и фосфополугидрата;

– изучить влияние предварительной механоактивации на структурные изменения фосфогипса и, соответственно, на степень извлечения РЗЭ в раствор в процессе сернокислотного выщелачивания;

– изучить процесс извлечения РЗЭ и ионов сопутствующих примесей ( $F^-$ ,  $PO_4^{2-}$ ) из фосфогипса способом сорбционного выщелачивания;

– на основе установленных закономерностей разработать принципиальную технологическую схему переработки фосфогипса АО «СУМЗ» (Свердловская обл., г. Ревда), с целью извлечения из него редкоземельных элементов. Провести укрупненные испытания предложенной технологии.

### **Научная новизна работы.**

1. Разработана оригинальная методика изучения распределения РЗЭ в объеме кристаллов сульфата кальция методом времяпролетной вторичной ионной масс-спектрометрией (ВИМС).

2. Методом ВИМС впервые установлено, что в полугидрате сульфата кальция редкоземельные элементы распределены равномерно по всему объему кристалла. Показано, что обогащение по примесям, в том числе РЗЭ, увеличивается от центра кристалла дигидрата к поверхности, что связано с изменением его структуры и появлением фазы полугидрата. В центральной части кристалла двуводного сульфата кальция примеси практически отсутствуют.

3. Установлено, что предварительная механоактивация увеличивает степень извлечения РЗЭ из фосфогипса. С помощью рентгеноструктурного анализа определено, что основной вклад в реакционную способность механоактивированного в воде фосфогипса вносит энергия, затраченная на изменение межплоскостных расстояний, и энергия, запасенная в виде микродеформаций.

4. Установлено, что в отличие от сорбции РЗЭ из слабокислых сульфатных растворов, удовлетворительно описываемой изотермой Ленгмюра, сорбция РЗЭ из сернокислой пульпы предпочтительнее описывается изотермой Фрейндлиха. Кинетика сорбции РЗЭ из сернокислой пульпы фосфогипса лимитируется пленочной кинетикой, вследствие изменения реологических свойств системы (увеличение вязкости раствора) и увеличения, соответственно, эффективной толщины диффузионного слоя. Определены кинетические и термодинамические параметры сорбции ионов РЗЭ из пульпы фосфогипса при различных условиях. Определена энергия активации процесса.

### **Теоретическая и практическая значимость работы.**

1. С помощью комплекса физико-химических методов, таких как сканирующая электронная микроскопия с рентгеноспектральным микроанализом (СЭМ РСМА), рентгеноструктурный анализ (РСА), инфракрасная спектроскопия (ИК), дифференциально-термический анализ (ТГА) и ВИМС, изучены особенности состава, строения и морфологии как «свежих» образцов фосфополугидрата и фосфодигидрата, так и образцов, взятых с отвала.

2. Использование метода ВИМС позволило получить обладающие новизной результаты по распределению РЗЭ и примесей в объеме кристаллов сульфата кальция. Показано, что при кристаллизации фосфодигидрата сульфата кальция РЗЭ, в основном, обогащают фазу целестина. Доказана возможность вхождения лантаноидов в структуру минерала по механизму гетеровалентного замещения при кристаллизации фосфополугидрата кальция.

3. Для повышения степени извлечения РЗЭ из фосфогипса предложен метод сорбционного выщелачивания, включающий две параллельные гетерогенные реакции, протекающие на границе раздела фаз: фосфогипс-раствор и раствор-катионит. Установлены существенные различия в описании термодинамических и кинетических параметров процесса сорбционного выщелачивания РЗЭ из фосфогипса и сорбции РЗЭ из сульфатных растворов катионитом.

4. Показано, что сорбционная очистка от фосфат- и фторид- ионов пульпы фосфогипса возможна только с использованием слабоосновного анионита А 100 в диапазоне  $\text{pH}=0,85-1,5$ . Остальные использованные в работе аниониты различной основности являются малоперспективными для этой цели.

5. На основании проведенных исследований разработана технологическая схема извлечения РЗЭ из фосфогипса АО «СУМЗ», позволяющая получать коллективный концентрат РЗЭ и фосфогипс, пригодный для использования в строительной индустрии. Технология включает предварительную механоактивацию пульпы фосфогипса с последующим сорбционным выщелачиванием из нее РЗЭ и осаждением из раствора десорбции коллективного концентрата РЗЭ.

#### **Методология и методы исследования.**

В методологии исследований, проводимых в рамках настоящей работы, использовался комплекс экспериментально-теоретических методов в следующей

последовательности: изучение свойств кристаллов фосфогипса и форм нахождения в них примесей, оценка влияния способа активации (механический, химический) на степень выщелачивания РЗЭ из фосфогипса, выбор оптимальных технологических условий и разработка технологических рекомендаций.

Работы выполнены в лабораторном и укрупненном масштабах. Для выполнения работ использованы современные химические и физико-химические методы: химико-аналитический, атомно-адсорбционный анализ с использованием индуктивно-связанной плазмы, рентгеноспектральный флуоресцентный анализ, вторичная ионная масс-спектрометрия и др.

### **Положения, выносимые на защиту.**

– результаты исследований состава и форм нахождения РЗЭ в фосфополугидрате и фосфодигидрате как «свежих», так и взятых с отвала образцах.

– результаты исследований влияния режимов предварительной механоактивации на энергию структурных изменений фосфогипса и его реакционную способность при последующем сернокислотном выщелачивании;

– обоснование возможности извлечения лантаноидов из сернокислой пульпы при сорбционном выщелачивании фосфогипса с использованием макропористого катионита в  $H^+$  – форме. Определение оптимальных условий проведения процесса сорбционного выщелачивания РЗЭ. Обоснование выбора и разработка эффективной схемы десорбции РЗЭ из фазы катионита с его последующей регенерацией;

– технологическая схема извлечения РЗЭ из фосфогипса АО «СУМЗ», позволяющая получать коллективный концентрат карбонатов РЗЭ и фосфогипс, пригодный для использования в строительной индустрии.

**Степень достоверности** научных исследований, выводов и рекомендаций базируется на использовании теоретических положений физической химии и теории гидromеталлургических процессов, а также математической статистики, подтверждается сходимостью результатов прикладных и теоретических исследований. Все математические модели являются адекватными экспериментальным данным.

### **Апробация результатов.**

Основные положения и результаты диссертации представлены на конференциях и семинарах:

- Conference in minerals engineering 2016 (2–3 февраля 2016 г. Лулео. Швеция);
- IV Международная научная конференция Физика. Технологии. Инновации. ФТИ-2017 (15–19 мая 2017 г. Екатеринбург);
- International Conference with Elements of School for Young Scientists on Recycling and Utilization of Technogenic Formations (5–8 июня 2017 г., Екатеринбург);
- V Международная научная конференция посвященная памяти Почетного профессора УрФУ В.С. Кортова. Физика. Технологии. Инновации. ФТИ-2018 (14–18 мая 2018 г., Екатеринбург);
- Beneficiation of Phosphates VIII. (с 29 апреля по 4 мая 2018 г. Кейптаун, Южная Африка);
- VI Международная научная конференция посвященная 70-летию основания Физико-технологического института. Физика. Технологии. Инновации. ФТИ-2019 (20–24 мая 2019 г., Екатеринбург).

### **Публикации.**

По материалам диссертации опубликовано 10 печатных работ, в том числе 3 статьи, входящие в международные реферативные базы данных и систем цитирования Web of Science и Scopus.

### **Структура и объем диссертации.**

Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, списка литературы из 218 источников, содержит 184 страницы машинописного текста, 70 рисунков, 48 таблиц.

## 1. ВЫДЕЛЕНИЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ИЗ ФОСФОГИПСА

Проблемы образования и переработки техногенных отходов промышленности (хвосты, отвалы, шламы), объёмы которых уже достигли критических масштабов, приобретают в мире первостепенное значение. При этом накопленные отходы ввиду несовершенства промышленных технологий переработки прошлых лет на сегодняшний день все чаще рассматриваются не как отходы, а как перспективный источник ценного сырья. Таким образом, возможность использования образующихся в производстве (накопленных ранее) техногенных отходов следует воспринимать как одну из важнейших задач комплексного подхода к организации промышленных предприятий.

Одним из таких перспективных продуктов (отходов) является фосфогипс. Фосфогипс – это побочный продукт производства экстракционной фосфорной кислоты (ЭФК) сернокислотным методом. При получении ЭФК сернокислотным методом на 1 тонну кислоты образуется от 4 до 6 тонн фосфогипса в зависимости от используемого сырья и параметров сернокислотного вскрытия [1]. На российских заводах минеральных удобрений свыше 80 % фосфатного сырья перерабатывается по сернокислотной технологии. К настоящему времени в отвалах каждого завода, использующего сернокислотную технологию, скопилось в среднем до 10–15 млн тонн фосфогипса. Хранение фосфогипса в отвалах вызывает ряд острейших проблем для производителей удобрений: сдерживает наращивание мощностей, ложится «мертвым грузом» на себестоимость продукции предприятий.

В России для производства ЭФК используют в основном кольский апатитовый концентрат, который содержит около 1 % редкоземельных элементов. При разложении такого концентрата от 50 до 85 % РЗЭ переходит в фосфогипс, а оставшаяся часть – в ЭФК [2]. Реакция сернофосфорнокислотного растворения фторапатита в общем случае описывается уравнением:



В зависимости от температурно-концентрационных условий, а также от присутствующих в фосфатном сырье примесей, перешедших в раствор, твердая фаза сульфата кальция может быть представлена в одной из трех форм: дигидратной  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (ФДГ), полугидратной  $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$  (ФПГ) или ангидритной  $\text{CaSO}_4$  [3]. Модификация кристаллов сульфата кальция определяет в целом технологический

процесс получения экстракционной фосфорной кислоты, который соответственно будет называться дигидратным, полугидратным или ангидритным. При этом в дигидратном режиме примерно 50 % РЗЭ кристаллизуется в твердой фазе, остальное количество – в растворе. В полугидратном режиме концентрация сокристаллизованных РЗЭ возрастает до 75–85 % [4, 5]. Среднее содержание РЗЭ в фосфогипсе, вне зависимости от технологического процесса получения ЭФК и исходного фосфатного сырья, составляет 0,2–0,6 %.

В промышленной практике уже доказана техническая возможность вторичного использования фосфогипса в различных отраслях, в том числе: для производства практически всех типов гипсовых вяжущих (строительный  $\beta$ -гипс, высокопрочные автоклавные вяжущие, высокопрочные ангидритовые вяжущие и др.) и тампонажного цемента [6, 7]; при производстве цемента в качестве минерализатора в процессе обжига сырьевой смеси и в качестве регулятора срока схватывания цемента; для мелиорации солонцовых и кислых почв в смеси с известковыми материалами в сельском хозяйстве; для строительства оснований автомобильных дорог; в химической промышленности для производства серной кислоты с попутным получением цемента или извести, а также для производства удобрений и солей (сульфат аммония, мел) [1, 8]. Однако переработка фосфогипса для вторичного применения существенно затруднена ввиду необходимости его очистки от вредных примесей, в том числе фтора и фосфора. Кроме того, в такое применение никаким образом не учитывает наличие РЗЭ. Вместе с тем на сегодняшний день редкоземельные элементы являются ценным и широко востребованным сырьем для многих современных развивающихся индустрий, например, для производства постоянных редкоземельных магнитов. Таким образом, разработка технологии переработки фосфогипса, позволяющей максимально извлекать из него РЗЭ с переводом в целевые продукты, а также очищать его от фтора и фосфора, существенно снижая степень опасности данного отхода, представляет собой важную научную и практическую задачу.

Исследования по созданию и усовершенствованию технологий извлечения РЗЭ из фосфогипса ведутся в России еще с 70-х годов прошлого века. Считалось, что независимо от режима получения ЭФК образующиеся гипсовые продукты отличаются только различной концентрацией в них РЗЭ, причем при длительной выдержке на воздухе эффективность извлечения ценных компонентов возрастает. Такой эффект объясняли

перекристаллизацией, в процессе которой происходит превращение соединений РЗЭ в растворимые формы [9]. В ходе дальнейших исследований, однако, выяснилось, что фосфодигидрат и фосфополугидрат имеют различную кристаллическую структуру, что определяет различный характер вхождения в них РЗМ: изоморфная сокристаллизация либо присутствие в виде отдельных фаз. Полагали, что при образовании ФДГ большая часть РЗЭ входит в кристаллическую решетку гипса изоморфно [10], в то время как в ФПГ основная часть РЗЭ присутствует в виде гидратированных фосфатов [11].

Исходя из данных представлений сформировались два основных направления переработки фосфогипса с целью выделения из него концентрата РЗЭ:

– использование конверсионных методов переработки карбонатными соединениями в случае преобладания изоморфных примесей РЗЭ, извлечение которых, как представлялось, возможно только при полном химическом разрушении структуры гипса;

– предварительная отмывка (выщелачивание) различными реагентами, в случае преобладания в фосфогипсе отдельных фаз РЗЭ.

### **1.1 Конверсионные методы переработки фосфогипса с выделением РЗЭ**

Процессы, представляющие первое направление, предусматривают комплексную конверсионную переработку фосфогипса, позволяющую, наряду с извлечением РЗЭ, организовать извлечение стронция в виде его карбоната; утилизацию сульфат-иона в виде сульфатов аммония, сульфатов щелочных металлов или серной кислоты с возвращением последней в процесс разложения апатита; а также использование образующегося в процессе конверсии фосфомела не только для нейтрализации хвостов предприятий, но и как основу для производства цементного клинкера.

Сущность конверсионного способа заключается в разложении фосфогипса карбонатными соединениями. Одним из таких соединений может быть карбонат аммония, взаимодействующий с фосфогипсом согласно следующему уравнению:



В зависимости от способа введения карбоната аммония процесс конверсии по уравнению (1.2) может быть жидкостным, газовым или газожидкостным [12]. Общая схема такого процесса представлена на рисунке 1.1.



Рисунок 1.1 – Принципиальная технологическая схема комплексной переработки фосфогипса конверсионным способом

Отмытый фосфогипс превращается на стадии конверсии в раствор сульфата аммония и осадок  $\text{CaCO}_3$ . Осадок после сушки прокаливается и превращается в известь, которая затем растворяется и взаимодействует с хлористым аммонием. В осадок, выделяемый на этой стадии, переходят соединения стронция и РЗЭ. Хлористый кальций превращается, взаимодействуя с карбонатом аммония, в  $\text{CaCO}_3$ , а раствор  $\text{NH}_4\text{Cl}$  возвращается в технологический цикл.

Авторами [13, 14] предложен способ переработки фосфогипса, при котором максимально извлекаются в товарные продукты соли кальция, сульфатов, редкоземельных элементов и стронция. В качестве раствора конверсии предложено использовать карбонат натрия. Процесс конверсии условно делят на две стадии: первая стадия предусматривает выделение основных компонентов фосфогипса и получение товарной продукции на их основе. Продуктами этой стадии являются сульфат натрия высшего сорта ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$  – 99,7 %,  $\text{CaSO}_4$  – 0,04 %) и карбонат кальция ( $\text{CaCO}_3$  – 99 %, белизна – 98 %). Вторая стадия включает растворение твердого остатка от первой стадии с получением соединений редкоземельных элементов и стронциевого концентрата

с последующей переработкой его в углекислый стронций [13]. Ввиду малого количества содержания стронция на тонну перерабатываемого фосфогипса, с целью снижения потерь и улучшения качества углекислого стронция был разработан способ извлечения карбоната стронция, позволяющий получить продукт с низким содержанием хлоридов ( $Cl - 0,015 \%$ ) и высоким содержанием основного вещества ( $SrCO_3 - 97 \%$ ) [14].

В конце 70-х годов XX века на Прикаспийском горно-металлургическом комбинате (г. Шевченко, Казахстан) создана технология конверсии фосфогипса газообразными аммиаком и углекислым газом производительностью 400 000 тонн 38 %-ного раствора сульфата аммония в год [15]. На основе фосфомела, азотной кислоты и очищенного аммонийфосфатного раствора выпускали 50 000 т/год кормового преципитата, содержащего 44–47 %  $P_2O_5$ , 0,1 % F и  $NH_4NO_3$ , который поступал в технологию получения уравновешенного нитроаммофоса. Оксиды РЗЭ вводили при плавке стали для изготовления зубьев ковшей шагающих экскаваторов, добывающих местные фосфориты, что увеличивало срок их эксплуатации в несколько раз.

В 90-е годы прошлого века были разработаны исходные данные для создания опытно-промышленной установки комплексной переработки фосфогипса на Невинномысском ПО «Азот» [16]. По результатам выполненного технико-экономического расчета при производительности установки 14 400 т/год планировалось производить: 64,8 т/год концентрата РЗЭ, 879 600 шт./год стеновых камней из гипсового вяжущего, направлять почти 12 тыс. тонн нитрата аммония на получение аммиачной селитры, утилизировать 150 тонн  $P_2O_5$ /год в производстве аммофоса [17]. К сожалению, из-за распада СССР опытно-промышленная установка не была построена, однако разработчиками были доработаны и запатентованы основные технологические операции, включающие:

– конверсию фосфогипса раствором карбоната аммония с получением фосфомела и раствора сульфата аммония [18];

– растворение фосфомела в азотной кислоте с получением раствора нитрата кальция и 5 %-ного концентрата РЗЭ. Примеси фосфатов РЗЭ, кальция, магния и полупроцентных окислов, а также фторид кальция, двуокись кремния, непроконвертированный сульфат кальция остаются в нерастворимом остатке – черновом концентрате РЗЭ [19];

– растворение концентрата РЗЭ в азотной кислоте. Для обеспечения максимального извлечения РЗЭ в нитратно-фосфатный раствор при минимальном переходе в него примесей снимается кривая перехода в раствор примесей в процессе разложения черного концентрата в зависимости от расхода азотной кислоты и определяется точка, в которой соотношение РЗЭ к сумме примесей максимально;

– извлечение РЗЭ из нитратно-фосфатного раствора экстракцией 30 %-ным раствором фосфинооксида разнорадикального (ФОР) или 100 %-ным трибутилфосфатом (ТБФ), с последующей рекстракцией раствором карбоната аммония и получением влажных оксикарбонатов РЗЭ. Далее их или растворяют в азотной кислоте до концентрации не менее  $200 \text{ г/дм}^3$  суммы окислов РЗЭ и направляют, в частности на крекинг нефти, или высушивают при  $100\text{--}110 \text{ }^\circ\text{C}$  и прокаливают до оксидов РЗЭ при  $600\text{--}700 \text{ }^\circ\text{C}$ , которые реализуют в качестве товарного продукта [20].

Общими недостатками присущими конверсионным методам являются большие энергозатраты и ограниченность объёмов реализации получаемой попутной продукции.

## **1.2 Выделение РЗЭ из фосфогипса с применением различных выщелачивающих агентов**

В качестве основных научно-технологических подходов к переработке фосфогипса по второму направлению можно выделить следующие:

- выщелачивание РЗЭ минеральными кислотами ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ), их комбинациями или с добавлением к ним различных солей;
- выщелачивание/экстракция РЗЭ различными органическими соединениями;
- микробиологические методы извлечения РЗЭ из фосфогипса.

Результаты значительного количества научных исследований показали эффективность применения для переработки фосфогипса предварительной отмывки вышеуказанными реагентами, с последующим извлечением концентрата РЗЭ из промывного раствора.

Широко изучалось выщелачивание РЗЭ из фосфогипса растворами серной кислоты. Целесообразность использования сернокислых растворов определяется принципиальной возможностью утилизации получающихся после выделения РЗЭ сернокислых растворов в производстве удобрений, значительно более высоким отношением концентраций суммы лантаноидов и кальция в растворах выщелачивания,

а также менее интенсивным накоплением лантаноидов в азотно- и солянокислых растворах при использовании одного раствора для выщелачивания последовательно нескольких порций ФПГ [21].

Результаты исследований выщелачивания промышленных образцов фосфогипсов растворами серной кислоты представлены в таблице 1.1. Видно, что эффективность выщелачивания фосфогипса в зависимости от способа его образования (ФДГ или ФПГ), носит сложный противоположный характер.

### **1.2.1 Извлечение РЗЭ из фосфодигидрата сульфата кальция**

При выщелачивании РЗЭ из дигидратного фосфогипса серной кислотой в нормальных лабораторных условиях были достигнуты низкие значения эффективности выщелачивания: от 12 до 40 % (таблица 1.1). Способы выделения РЗЭ из фосфодигидратов и фосфополугидратов сульфата кальция минеральными кислотами с физико-химической точки зрения наиболее полно изучены в институте химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева Кольского научного центра Российской академии наук Э.П. Локшиным с сотрудниками. Авторы делают заключение, что в фосфополугидрате РЗЭ в основном присутствуют в виде отдельной фазы, связанных с целестином гидратированных ортофосфатов, тогда как в гипсе они могут изоморфно замещать кальций по схеме  $(Ln^{3+} + Na^{+}(K^{+}) \rightarrow 2Ca^{2+}$  [10, 21].

Так, при двукратном выщелачивании фосфополугидрата (АО «Воскресенские минеральные удобрения»,  $\Sigma Ln_2O_3=0,43$  мас. %) раствором  $C(HNO_3)=4$  мас. %, при Т:Ж=3 в течение часа, удалось перевести в раствор 96,26 % РЗЭ в пересчете на оксиды, при этом растворение полугидрата не достигло и 10,1 % в пересчете на  $Ca(Sr)O$  [23]. Если же РЗЭ не образуют самостоятельные фазы, то их извлечение возможно лишь при полном химическом разложении фосфогипса [34]. В то же время авторы предположили, что ввиду особого кристаллического строения гипса, коэффициенты диффузии изоморфно сокристаллизованных РЗЭ достаточны для того, чтобы при длительном выщелачивании перевести их в раствор. При обработке навески ФДГ раствором серной кислоты 3 мас. % при соотношении Т:Ж=2 в течение 3025 часов (18 стадий, 1 стадия – 168 часов) эффективность выщелачивания была в 3 раза выше, чем при выщелачивании за 1 час [22].

Таблица 1.1 – Эффективность выщелачивания промышленных образцов ФДГ и ФПГ серной кислотой при различных технологических условиях

Предприятие	Страна производителя	Содержание P <sub>2</sub> O, мас. %		Концентрация H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , мас. %	Время выщелачивания	Соотношение V <sub>ж</sub> :T	Степень выщелачивания, %	Источник
		Ca <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> •2H <sub>2</sub> O	Ca <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> •0,5H <sub>2</sub> O					
АО «Апатит» (ранее АО «ФосАгро-Череповец»), гр. «Фосагро»	Волгоградская область, Россия	0,57, «свежий»	20–30	1 час	2	11,0–22,2	[21]	
			0,5–5	0,5 часа	4	21,9–33,3	[26]	
		0,51–0,56, «лежалый»	4	1 час	3	~21	[28]	
			6	1 час	3	~37		
			20–25	1 час	2	67–62	[24]	
			25–30	1 час	2,5	87–16		
		0,439, «лежалый»	4	-	-	33,5	[22]	
			26	-	-	12		
АО «Метахим» гр. «Фосагро»	Ленинградская область, Россия	0,414, «лежалый»	4	1 час	2	17,2	[22]	
Балаковский филиал АО «Апатит» (ранее ООО «БМУ»), гр. «Фосагро»	Саратовская область, Россия	0,47, «свежий»	4	7 дней	2	39,7	[25]	
			8	10 дней	4	39		
АО «Воскресенские минеральные удобрения» «Уралхим»	Московская область, Россия	0,43–0,45, «свежий»	22–30	1 час	2	~ 80	[21]	
			0,45, «лежалый»	6	0,5 часа	3	≤ 30	[23]
			0,28, «лежалый»	~ 6	5 часов	3–5	до 84	[27]
ОАО «Гомельский Химзавод»	г. Гомель, Беларусь	0,6, «лежалый»	5–20	> 0,75 часа		≤ 30	[22]	

Предприятие	Страна производителя	Содержание P <sub>2</sub> O, мас. %		Концентрация H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , мас. %	Время выщелачивания	Соотношение V <sub>ж</sub> :T	Степень выщелачивания, %	Источник
		Ca <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> •2H <sub>2</sub> O	Ca <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> •0,5H <sub>2</sub> O					
Abu-Zaabal Fertilizer & Chemical Co	Египет		0,485	0,5–20	3	2	≤ 12	[29]
Redwater Fertilizer plant, Nutrien	г.Альберта, Канада		0,02	10–25 М	2 часа	8	23–15	[30]
Химический завод Wizow	Польша		0,6, «свежий»	5–10	6 часов	2	80	[31]
			0,6, «лежалый»	10–15	2 часа	3	~51	[32]
Foskor (Pty) Ltd.	ЮАР	0,34, «лежалый»		1	24	4	~21	[33]

Из рисунка 1.2 видно, что за первые 2–3 стадии выщелачиваются неизоморфно сокристаллизованные РЗЭ и водорастворимый фосфор. Начиная с 4 стадии концентрация выщелачиваемых РЗЭ и фосфора изменяется очень медленно, что связано, по мнению авторов, с ограниченной скоростью диффузии этих ионов в гипсе.

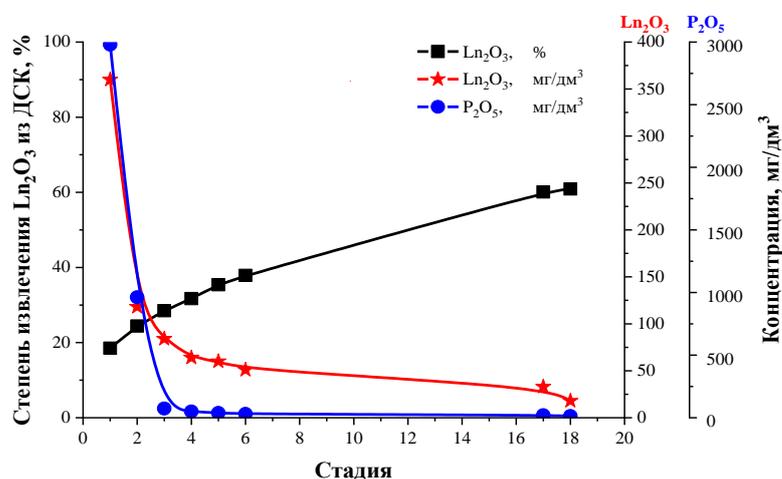


Рисунок 1.2 – Влияние продолжительности выщелачивания лантаноидов и ионов фосфора из ФДГ

Одним из параметров, позволяющим значительно повысить степень извлечения РЗЭ из ФДГ, является соотношение жидкой и твердой фаз. Kijkowska и др. [35] выщелачивали фосфогипс с высоким соотношением Ж:Т (до 10 см<sup>3</sup>/г), при этом степень извлечения составляла более 70 %. Условия высокого соотношения Ж:Т легче всего достигаются при кучном выщелачивании (КВ). В работе [36] описан способ КВ, предполагающий очистку фосфогипса от остаточного содержания фосфатов на 68,7 % и фторидов на 82 %, с выделением РЗЭ на 71,4 %. Из продуктивного раствора РЗЭ концентрировали на катионите с последующим их экстракционным разделением и получением групповых и индивидуальных оксидов. Авторами работы [37] предложено перед КВ предварительно гранулировать фосфогипс с серной кислотой, которая выступает в качестве реагента и связующего раствора. При таком подходе на стадии выщелачивания извлекалось 94 % всех редкоземельных элементов.

Другим известным способом повышения эффективности перевода целевых компонентов в раствор является многостадийное выщелачивание. В работе [38] из ФДГ (Тунис) за две стадии удалось выделить около 86 % РЗЭ. Принципиальная схема метода

представлена на рисунке 1.3. С целью максимального перевода РЗЭ в раствор использование растворов азотной и соляной кислот является наиболее предпочтительным [29, 30]. В данном случае эффективность выщелачивания РЗЭ определяется как концентрацией растворов кислот, так и соотношением Ж:Т, а также температурой и составом фосфатной руды, из которой получен ФДГ.

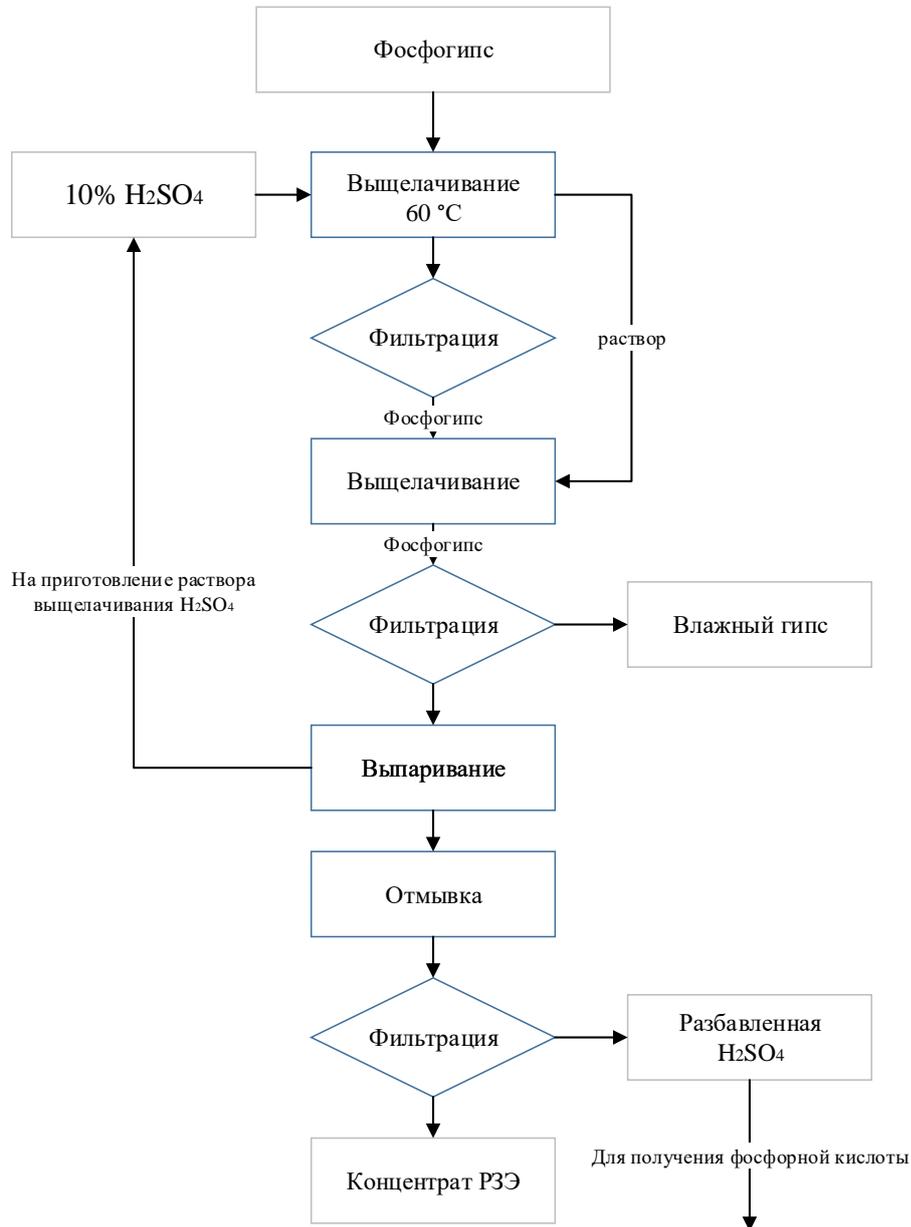


Рисунок 1.3 – Блочная схема двухстадийного выщелачивания фосфогипса

В работе [30] исследовали выщелачивание фосфогипса, образующегося на заводе Redwater Fertilizer (Альберта, Канада), растворами  $\text{HNO}_3$  и  $\text{HCl}$  с концентрацией 1,5М при температуре 80 °С и Ж:Т=8:1. Степень выщелачивания РЗЭ после 20 минут ведения

процесса составила 57 % для  $\text{HNO}_3$  и 51 % для  $\text{HCl}$ , соответственно. Из фосфогипса компании Abu-Zaabal (Египет) после трех циклов обработки 3М-раствором азотной кислоты в течение 3-х часов при соотношении Ж:Т=3 удалось выделить 66 % РЗЭ [29].

Для фосфогипса, полученного из кольского апатита, в раствор переходило от 83 до 93 % лантаноидов при использовании 10–20 %-ной  $\text{HNO}_3$  и соотношении Ж:Т, равном 10 [27, 39]. Действие добавок  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  и  $\text{NaNO}_3$  показало, что только  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  дает заметное улучшение эффективности выщелачивания РЗЭ [29, 40]. При выщелачивании разбавленным раствором азотной кислоты южно-африканского фосфогипса, путем добавления  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ , удалось повысить степень извлечения до 85 % [40]. Влияние нитрата кальция объясняли, как связыванием свободного фторид-иона, который мог приводить к осаждению труднорастворимых фторидов РЗЭ, так и тем, что большая концентрация кальция в растворе могла приводить к вытеснению изоморфных примесей РЗЭ из кристаллической структуры гипса. Вместе с тем использование  $\text{HCl}$  считается более предпочтительным, поскольку при схожей эффективности удается снизить концентрацию ионов  $\text{Ca}^{2+}$  в растворах выщелачивания.

Альтернативой минеральным соединениям для извлечения РЗЭ из фосфогипса могут служить органические реагенты. Их использование в основном связано с экологическими требованиями, предъявляемыми к процессам переработки отходов. Также они решают проблемы выделения радиоактивных примесей и тяжелых металлов ( $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{238}\text{U}$ ,  $^{232}\text{Th}$ ,  $\text{Cd}$ ,  $\text{Cr}$  и т.д.) из фосфогипса с целью дальнейшего его использования [41-43].

Для выделения радиоактивных примесей и РЗЭ из ФДГ (Египет) исследовали различные типы экстрагентов: трибутилфосфат (ТБФ), диэтилгексилфосфорная кислота (ДЭГФК), триоктилфосфиноксид (ТОФО) и трифенилфосфиноксид (ТФФО). В качестве разбавителя во всех случаях применяли керосин [42, 43]. При использовании ТБФ: удалось выделить 46 % лантаноидов. После подбора оптимальных условий (концентрация 0,5М ТБФ в керосине, Т:Ж=1:1, температура – 55 °С) степень извлечения РЗЭ из ФДГ возросла до 69 %. Дальнейшая оптимизация шла за счет использования синергетического эффекта смесей экстрагентов ТБФ и ТОФО и предварительной обработки фосфогипса горячим раствором  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (0,5 моль/дм<sup>3</sup>), при этом извлечение РЗЭ возросло до 80 %.

Показало свою эффективность и применение ПАВ при выщелачивании фосфогипса растворами  $\text{HNO}_3$  и  $\text{HCl}$  [44]. В качестве ПАВ было предложено использовать биоразлагаемый нонилфенол этоксилат (Неонол АФ 9–12), который нашел широкое применение как в технических, так и в бытовых целях. Даже при его небольшой концентрации (4 мас. %) удалось повысить степень извлечения в среднем на 30 % по сравнению с чистыми растворами кислот. Применение слабых кислот (борной, лимонной, малеиновой) для выщелачивания РЗЭ может рассматриваться как наиболее экологичный подход комплексной переработки фосфогипса [45]. За три стадии обработки навески фосфогипса свежими растворами лимонной кислоты с концентрацией 1 моль/дм<sup>3</sup> и соотношением Т:Ж=1:5 удалось выделить 83,4 % лантаноидов и получить раствор с концентрацией 400 мг РЗЭ/кг.

В качестве примеров извлечения РЗЭ из фосфогипса с использованием бактериального выщелачивания, можно привести способ, описанный в работе [46]. Выщелачивание фосфогипса проводили в течение 30 дней бактериальными комплексами, содержащими ряд ацидофильных тионовых бактерий, которые переводят фосфор, РЗЭ и другие элементы в раствор. Доля извлеченных редкоземельных элементов и фосфора в раствор составила 50–70 и до 94 % соответственно. В работе [47] применили биологическую обработку сульфатредуцирующими бактериями для извлечения РЗЭ из фосфогипса. Было заявлено, что в процессе биовосстановления фосфогипса сульфатредуцирующими бактериями РЗЭ превращались в сульфиды РЗЭ, которые впоследствии можно было выделить с помощью магнитной сепарации.

### **1.2.2 Извлечение РЗЭ из фосфополугидрата сульфата кальция**

Для извлечения РЗЭ из фосфополугидрата разработаны способы, основанные на обработке твердой фазы  $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  растворами минеральных кислот с последующим выделением РЗЭ. Данные способы имеют ряд особенностей, отличных от способов извлечения РЗЭ из фосфодигидрата, на которые следует обратить внимание:

1) редкоземельные элементы в ФПГ в основном присутствуют в форме аморфных гидратированных фосфатов, растворимость которых зависит от степени гидратации (значение  $n$  в  $\text{LnPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) [48]. Степень гидратации  $\text{LnPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , в свою очередь, определяется температурой процесса разложения апатита и мольным соотношением  $\text{CaO}:\text{SO}_3$  в растворе, из которого кристаллизуется сульфат кальция [49];

2) следует учитывать, что при использовании сернокислых растворов для выщелачивания ФПГ в раствор также будет переходить фосфат-ион, который может влиять на растворимость РЗЭ. Как указано в работе [50] за пять циклов выщелачивания навески ФПГ 6 %-ным раствором  $H_2SO_4$  степень перехода лантаноидов в раствор снижалась с почти 40 до 10 %, что объяснялось приближением содержания РЗЭ к предельной растворимости ортофосфатов лантаноидов в этих условиях. Доукрепление сернокислого раствора на каждом цикле выщелачивания приводило к практически постоянному значению степени выщелачивания РЗЭ. Таким образом, концентрация  $H_2SO_4$  и  $H_3PO_4$  в растворе определяет эффективность выщелачивания ортофосфатов лантаноидов;

3) относительно низкая растворимость двойных сульфатов натрия с лантаном, церием и неодимом является главным препятствием, ограничивающим накопление лантаноидов в растворах при сернокислотном выщелачивании ФПГ. Так, существенное снижение степени извлечения РЗЭ наблюдалось при увеличении концентрации  $Na_2O$ , добавляемого в систему выщелачивания ФПГ серной кислотой [24]. При достижении высокой степени извлечения РЗЭ (до 84 %) из фосфополугидрата при оптимальных условиях (концентрация  $H_2SO_4=12\div 20$  %) концентрация лантаноидов в растворах выщелачивания не превышала  $1 \text{ г/дм}^3$ . При достижении более высоких концентраций РЗЭ (более  $3 \text{ г/дм}^3$ ) путем выщелачивания нескольких партий ФПГ эффективность выщелачивания РЗЭ падала до 30–35 % [50]. Следовательно, увеличение концентрации серной кислоты ускоряет как растворение лантаноидов из фосфополугидрата, так и повторное осаждение РЗЭ из выщелачивающего раствора. Фактически максимальная растворимость  $(Na/K)Ln(SO_4)_2$  была достигнута с 10–12 мас. % серной кислоты [51];

4) образование осадков фторидов лантаноидов в сернокислых растворах при реально возможных концентрациях в них иона  $SiF_6^{2-}$  и катионов лантаноидов невозможно, и наличие в ФПГ фторсодержащих примесей также не может лимитировать концентрирование лантаноидов в растворах выщелачивания [51].

В конце 1980-х годов в Польше провели обширные исследования по утилизации фосфогипса с попутным извлечением РЗЭ. Редкоземельные металлы выщелачивали серной кислотой с концентрацией от 10 до 50 мас. %, с последующим выделением из маточника выщелачивания методами осаждения и экстракции. При осаждении РЗЭ переводили в труднорастворимые оксалаты, гидроксиды или двойные сульфаты.

Экстракцию РЗЭ предлагали проводить эквимольными смесями кислот моно- и ди-2-этилгексилфосфорной либо моно- и диэфирнонилфенилфосфорной. Схемы разработанных технологических процессов представлены на рисунках 1.4 и 1.5 [52].

В работах [23, 24, 49, 53] исследован сернокислотный метод выделения редкоземельных элементов из ФПГ, полученного из Хибинского апатита. Для увеличения растворимости фосфатов и двойных сульфатов РЗЭ обработку фосфополуhydrата проводят с помощью растворов  $H_2SO_4$  с концентрацией 20–30 мас. %. Установлено, что продолжительное хранение отходов ФПГ во влажной атмосфере препятствует растворению примесей фосфатов лантанидов в растворе серной кислоты, что связано с их «старением» и кристаллизацией аморфных соединений лантаноидов. Степень извлечения РЗЭ из ФПГ в жидкую фазу составляет около 50–60 %. Осаждение РЗЭ из полученного раствора осуществляют в виде малорастворимых двойных сульфатов  $NaLn(SO_4) \times H_2O$ .

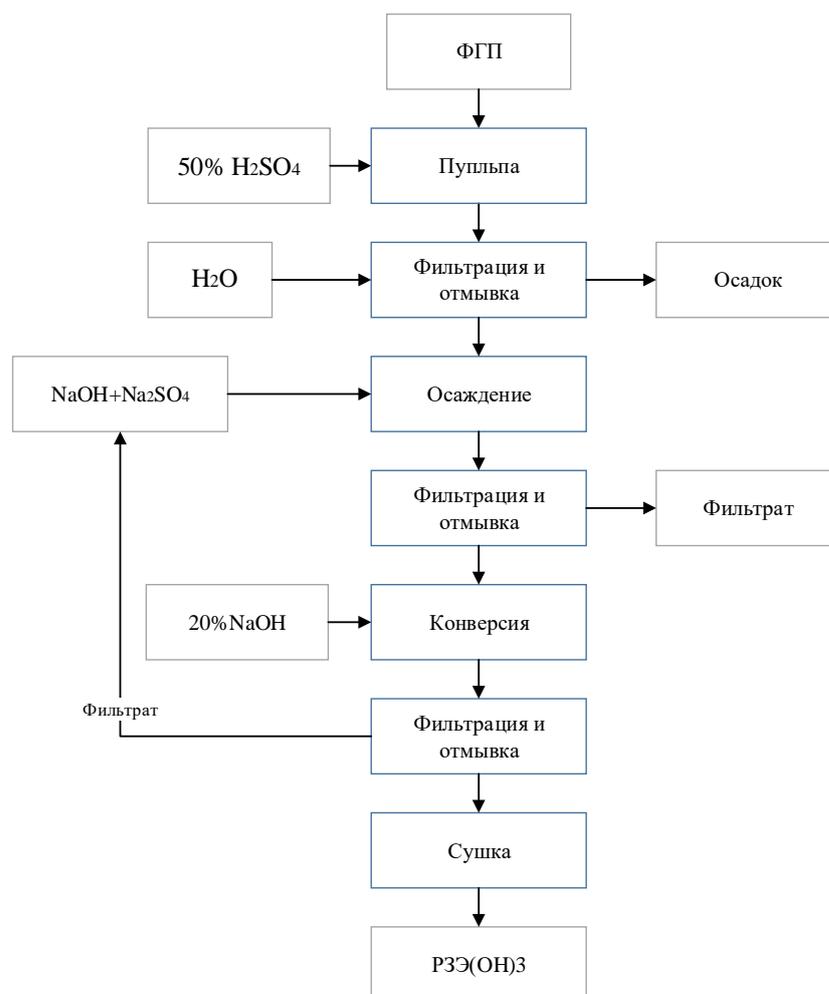


Рисунок 1.4 – Принципиальная схема переработки фосфогипса 50 %-ым раствором серной кислоты с последующей кристаллизацией РЗЭ

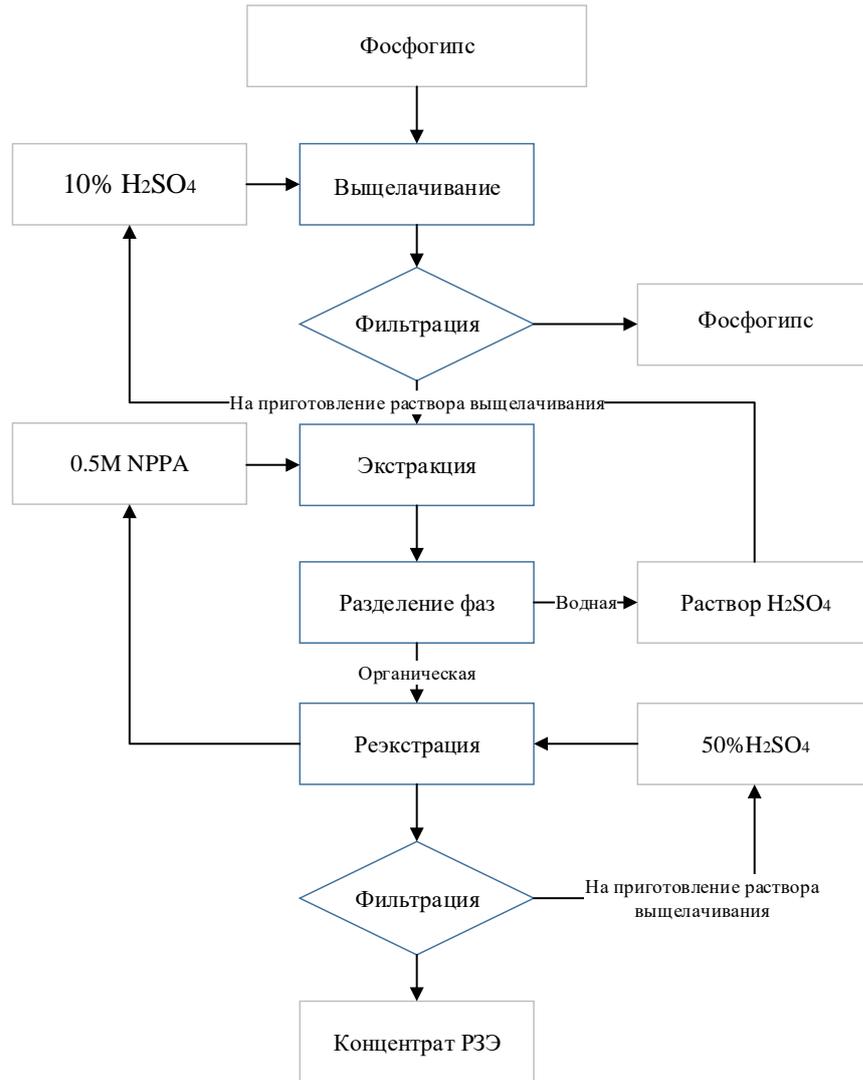


Рисунок 1.5 – Принципиальная схема переработки фосфогипса 10 %-ым раствором серной кислоты с последующей экстракцией РЗЭ

Сернокислотные маточные растворы можно многократно использовать для эффективного извлечения лантаноидов из ФПГ. Параметры основных технологических процессов представлены в работе [21]:

– сернокислотное выщелачивание: H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – 26 мас. %; Ж:Т=1,8–2,2 (определяется содержанием РЗЭ в фосфолугидрате и извлечением в раствор при выщелачивании); время выщелачивания 20–25 мин., время отделения раствора от выщелоченного ФПГ – не более 5 мин.;

– кристаллизация концентрата лантаноидов: начальное содержание натрия в растворе, полученном после выщелачивания ФПГ, в пересчёте на Na<sub>2</sub>O не должно превышать 1,0–1,5 г/дм<sup>3</sup>; время кристаллизации концентрата – не менее 2 часов; при

недостатке натрия в растворе его вводят в виде  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  или  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , при избытке натрия – осаждают добавлением лантаноидов, например, сульфата церия;

– конверсия сульфатного концентрата в карбонатный концентрат проводится раствором соды, взятым в количестве около 3 кг  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  на 1 кг суммы  $\Sigma\text{Ln}_2\text{O}_3$ .

Все предлагаемые процессы не требуют нагрева, могут быть реализованы с использованием типовой химической аппаратуры, при их осуществлении не образуются радиоактивные продукты и отходы. Получаемый после обработки ФПГ содержит меньше экологически вредных примесей, в частности фтора.

Выщелачивание РЗЭ из фосфополуhydrата азотной кислотой происходит эффективнее, чем выщелачивание серной кислотой, за счет более высокой растворимости лантаноидов с натрием в растворах  $\text{HNO}_3$  [54, 55]. Подтверждением того, что РЗЭ в ФПГ присутствуют в виде отдельной фазы, служит исследование [39]. При двукратном выщелачивании фосфополуhydrата раствором 4 мас. %  $\text{HNO}_3$ , при Т:Ж=3 в течение часа, удалось перевести в раствор 96,26 % РЗЭ в пересчете на оксиды, при этом растворение полуhydrата не достигло и 10,1 % в пересчете на  $\text{Ca}(\text{Sr})\text{O}$ .

Положительное влияние разбавления пульпы и добавок минеральных солей при выщелачивании ФПГ растворами  $\text{HNO}_3$  было отмечено в работах [26, 56]. При выщелачивании фосфополуhydrата смесью 2 мас. %  $\text{HNO}_3$ +5 мас. %  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  эффективность выщелачивания РЗЭ увеличилась с 7,5 до 50,7 % при увеличении отношения Ж:Т с 1 до 10 соответственно [26]. Влияние добавок таких соединений, как  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Na}_2\text{BO}_7$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и  $\text{H}_2\text{BO}_7$  на процесс выщелачивания фосфополуhydrата 6 %-ной  $\text{HNO}_3$  показало, что  $\text{Na}_2\text{BO}_7$  значительно повышает эффективность выщелачивания РЗЭ: с 43,6 до 96,8 %. Механизм объясняли высаливающим эффектом гексафторсиликатов натрия и калия или образованием стабильных растворимых фторидов, которые препятствуют осаждению фторидов РЗЭ [56].

Анализ результатов проведенного обзора позволяет выделить следующие проблемы при переработке фосфогипса:

– невысокое содержания РЗЭ в фосфогипсе (ФДГ, ФПГ) обуславливает необходимость создания крупнотоннажного производства его переработки;

– выщелачивание РЗЭ из фосфогипса в общем случае эффективнее при повышении соотношения Т:Ж и более высокой концентрации выщелачивающего агента, что

приводит к образованию большого количества высокоминерализованных растворов, переработку которых следует учитывать при разработке комплексных технологических схем;

– применение схожих схем выщелачивания РЗЭ (например растворами  $H_2SO_4$ ) из фосфогипсов, полученных по идентичной технологии (дигидратной, полугидратной) из одного и того же сырья (апатиты, фосфориты), а также из фосфогипсов разного «возраста» («свежий» – с фильтров, «лежалый» – с отвала), показывает разную эффективность, что отражено в таблице 1.1.

Так, сернокислыми растворами с концентрацией 30 мас. % из «свежего» ФПГ АО «ВМУ» выщелачивалось до 84 % содержащихся лантаноидов. Из «свежего» ФПГ АО «Апатит» выщелачивание лантаноидов достигало 22 %. Однако после продолжительной выдержки образцов ФПГ АО «Апатит» достигалось существенно более эффективное выщелачивание лантаноидов – порядка 80 %. Авторы предположили, что имеются малозаметные отличия в технологии разложения апатитового концентрата, которые, однако, в значительной степени влияют на последующее поведение лантаноидов. Наиболее вероятным, по мнению авторов, представляется незначительное отличие температурного режима процесса разложения, которое может оказать заметное влияние на химическую активность гидратированных фосфатов лантаноидов. Эффект выдержки свежего фосфополугидрата для извлечения РЗЭ и других примесей закреплен в патенте [57]. Суть изобретения в том, что перед стадией выщелачивания фосфогипса серной кислотой проводят его выдержку в изолированных от внешней атмосферы кипах, в которых фосфополугидрат перекристаллизовывается в чистый гипс за счет остаточной влаги и добавления известкового молока. Степень выщелачивания при такой организации процесса достигает 80 %.

### **1.3 Обзор методов обогащения фосфогипса для выделения РЗЭ и методов активации их извлечения**

Вышеперечисленные противоречия ставят перед технологами задачи по выработке, как можно более универсальных методов подготовки различных типов фосфогипсов к обработке выщелачивающими агентами с целью повышения экономической целесообразности производства. Согласно теории гидрометаллургических процессов, такими методами являются различные виды

обогащения (гравитационные, магнитные и т.д.) и активация (механическая, химическая и т.д.).

В работах [58, 59] изучаются нерастворимые остатки от растворения образцов ФДГ и ФПГ водой до полного удаления сульфатной фазы.

При работе с фосфодигидратом нерастворимый остаток составил около 2 % от массы исходного образца с концентрацией в нем РЗЭ около 18 %. Балансовые расчеты показали, что в остатке сосредоточено порядка 80 % всей массы РЗЭ фосфогипса. Сделано заключение, что доминирующая фаза фосфогипса – гипс не является носителем РЗЭ, а около половины нерастворившегося остатка представляет из себя разновидность стронциевого гидроксиапатита с возможным изоморфным вхождением в него РЗЭ, Са и Ва. Другая половина представлена рентгеноаморфным веществом, состоящим из Si, Са, Fe, Al и РЗЭ в виде силикатов и гидроксидов [58].

В работе [59] не приводятся данных о количественном перераспределении редкоземельных элементов между сульфатным раствором и нерастворимым остатком ФПГ, однако, рентгеноструктурным анализом и сканирующей электронной спектроскопией показано, что он представляет собой зерна апатита с включенными в них зернами монацита. Также присутствует целестин с примесями бария и без каких-либо следов РЗЭ, что, как полагали авторы работы, может указывать на присутствие РЗЭ в фазе ФПГ в качестве изоморфной примеси.

Выполненные работы по определению плотности нерастворимых остатков показали, что они существенно тяжелее ( $>3,3 \text{ г/см}^3$ ) вмещающей гипсовой массы ( $\sim 2,35 \text{ г/см}^3$ ). Было сделано предположение, что получение редкоземельного концентрата возможно на основе гравитационных или флотогравитационных методов.

Способ гравитационного обогащения описан в патенте [60]. Согласно описанию рыхлую массу фосфогипса подают в заполненную водой рабочую емкость, состоящую из верхней цилиндрической и нижней конической частей, и перемешивают с помощью тангенциально встроенного гидромонитора со щелевой насадкой в виде сектора с углом  $45^\circ$ , при этом образующуюся суспензию легкой фракции, представляющей собой мономинеральный гипс, постоянно сбрасывают в двухсекционный отстойник для накопления. При заполнении конической части емкости тяжелой фракцией, представляющей собой концентрат редкоземельных элементов, прекращают перемешивание, выпускают тяжелую фракцию в отстойник под рабочей емкостью, после

отстоя суспензии в двухсекционном отстойнике извлекают мономинеральный гипс, а воду, содержащую технологические кислоты, очищают и возвращают в процесс.

Эффективность обогащения фосфогипса методами магнитной сепарации, флотационным и гравитационным методами была изучена в работе [61]. Были получены концентраты с содержанием La и Ce 2,5 и 4,8 % соответственно, но их выход оказался чрезвычайно низким и составил до 8,5 % для лантана и до 5,8 % для церия. Авторы заключили, что физическое обогащение фосфогипса экономически нецелесообразно, а низкий выход в конечные концентраты объясняется высокой дисперсностью материала и «запечатанностью» целевых элементов в мельчайших гипсовых кристаллах.

Для интенсификации процесса выщелачивания РЗЭ из фосфогипса рассматривали такие активационные методы, как механоактивация, ультразвуковая обработка, электромагнитное и микроволновое воздействие. При обработке фосфогипса разбавленными растворами серной кислоты (5–100 г/дм<sup>3</sup>) было отмечено положительное влияние кратковременного ультразвукового воздействия на эффективность перехода РЗЭ в раствор [62, 63]. Известно, что ультразвуковая обработка, за счет кавитационных явлений ускоряет массообменные процессы и активирует сложные процессы выщелачивания компонентов из фосфогипса [63]. Также было установлено, что ультразвуковая обработка пульпы ФПГ привела к его перекристаллизации в фосфодигидрат, тем самым позволив выделить сокристаллизованные РЗЭ в раствор выщелачивания [64].

Для эффективности выщелачивания РЗЭ предложено использовать роторно-пульсационные аппараты, в которых создается интенсивное воздействие на пульпу в лабиринтных зазорах между ротором и статором (от 10 до 15 мкм), при которых наряду с механическим разрушением кристаллов фосфогипса возникают кавитационные явления [65]. Интересный способ предложен в работе [66], объединяющий электрохимическое, ультразвуковое и магнитное воздействие на пульпу фосфогипса. Способ отличается тем, что пульпу фосфогипса готовят на основе сернокислых растворов, прошедших предварительную электрохимическую активацию, при которой удается существенно повысить окислительный потенциал выщелачивающих сернокислых растворов, что позволяет, без потери эффективности выщелачивания, снизить концентрацию серной кислоты и сократить время процесса. Выщелачивание РЗЭ проводят в режиме циркуляции пульпы фосфогипса при комбинированном воздействии ультразвуковых

колебаний в режиме кавитации и омагничивания. Зоны наложения ультразвуковых колебаний и магнитного поля размещают последовательно по потоку пульпы так, что воздействие магнитным полем осуществляют после наложения на пульпу ультразвуковых колебаний.

На рисунке 1.6 отражена зависимость фазовых переходов фосфогипса от продолжительности и интенсивности его обработки в микроволновом реакторе [67]. Было установлено, что практически во всех диапазонах воздействия микроволнового излучения на фосфогипс происходит улучшение процесса выщелачивания за исключением режима 45 мин. при мощности 1200 Вт. Наилучшие результаты были достигнуты при условиях мягкой обработки (5 мин., 600 Вт) и жесткой обработки (15 мин., 1200 Вт). Как полагают авторы, происходило «растрескивание» фосфогипса при испарении воды в дигидрате и быстрый фазовый переход сначала в полугидрат и далее в ангидрит, плотность которых выше чем у гипса (2,32, 2,7 и 3,0 г/см<sup>3</sup> соответственно), что приводило к появлению множества микротрещин облегчая тем самым доступ выщелачивающего агента к окклюзионным РЗЭ и повышению активности изоморфных РЗЭ.

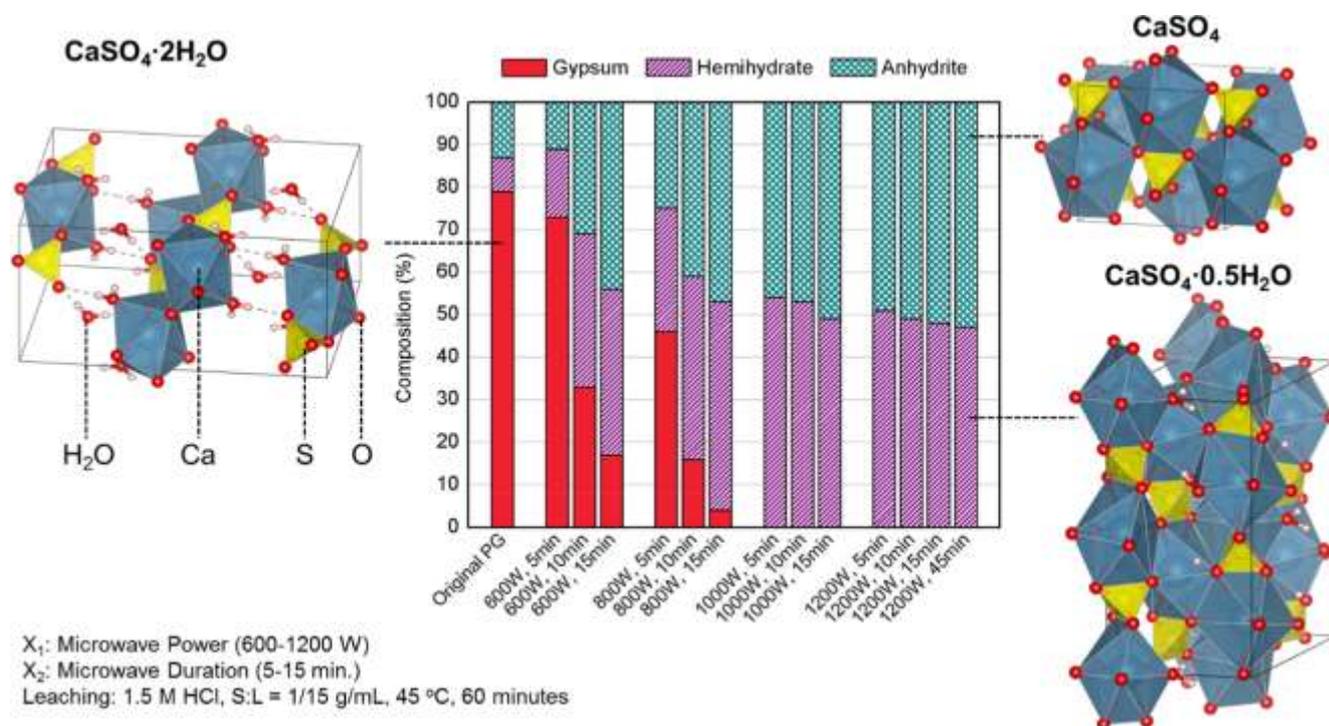


Рисунок 1.6 – Рентгеноструктурные исследования влияния продолжительности и интенсивности микроволновой обработки фосфогипса

Механическое активирование фосфогипса в основном изучалось для повышения его вяжущих свойств с целью дальнейшего использования при производстве строительных смесей и изделий [1, 67–73]. Отмечалось, что при хранении фосфогипса и сопутствующей этому его перекристаллизации, происходит закрытие мелких зерен стронциевых фаз коркой гипса. В результате этого лишь небольшая часть РЗЭ-содержащих фаз способна контактировать с кислым раствором. Поэтому в работах [57, 74] рекомендовано проводить предварительное измельчение/диспергирование фосфогипса, что улучшает извлечение лантаноидов.

Влияние различных условий механоактивации фосфогипса на эффективность извлечения РЗЭ наиболее полно рассмотрено в работе [75]. Изучалась предварительная активация как в сухом режиме, так и в водной суспензии, а также в растворах серной (7 %-ной) и соляной (10 %-ной) кислот. Далее активированный материал (только суспензию) анализировали на предмет возможного перехода части лантаноидов в раствор или подвергали дополнительному выщелачиванию в воде и растворах кислот. Результаты исследований представлены на рисунке 1.7.

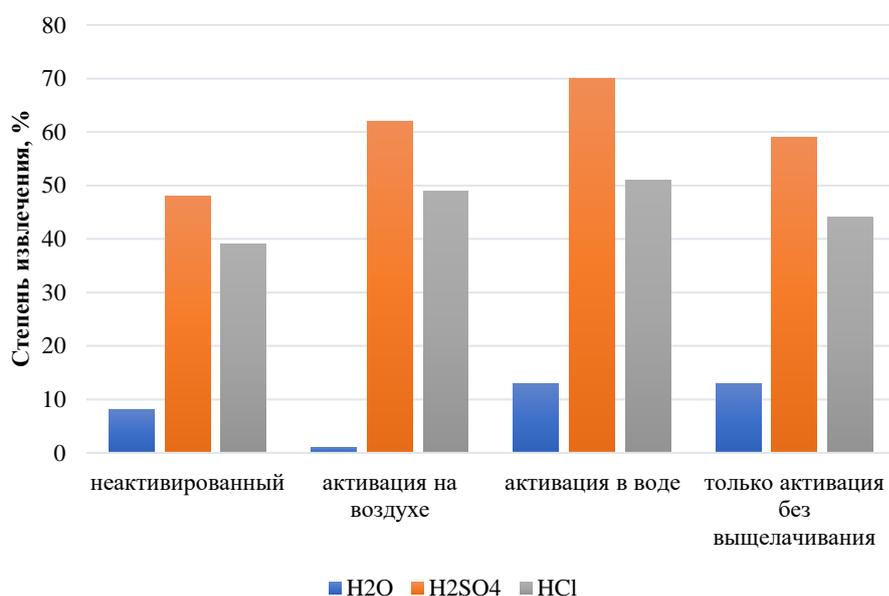


Рисунок 1.7 – Зависимости степени извлечения РЗЭ от вида выщелачивающего агента и от предварительной активации (способа активации)

Результаты исследования показывают, что активирование фосфогипса в сухом режиме приводит к тому, что отмыть его от водорастворимых соединений РЗЭ водой практически не удастся, однако использование растворов кислот повышает

эффективность выделения РЗЭ из твердой фазы в отличие от неактивированного образца. Лучшие результаты достигнуты при предварительной активации в воде, что позволило извлечь из фосфогипса 70 % лантаноидов, используя раствор серной кислоты. Авторы, однако, не исследуют явления, происходящие при механоактивации в различных средах, которые бы объясняли повышенную реакционную способность фосфогипса при выщелачивании. В целом же можно заключить, что использование сернокислого раствора более эффективно, чем солянокислого для выщелачивания механоактивированных в разных условиях образцов фосфогипса.

#### **1.4 Выводы**

1. В отчете Международной ассоциации производителей минеральных удобрений (IFA) за июнь 2020 года сообщается [76], что из годового объема мирового производства фосфогипса, составляющего около 60 млн тонн, перерабатывается не более 30 %. Продукты переработки в основном применяются в сфере строительства (строительные смеси, цементы, строительные блоки, дорожное строительство). При этом практически не перерабатывается фосфогипс, складированный в отвалах («лежалые» отходы).

В то же время, учитывая масштабы переработки апатитового концентрата и отсутствие в большинстве стран сырьевых источников РЗЭ, фосфогипс рассматривался и продолжает рассматриваться как один из сырьевых источников получения редкоземельных элементов. При этом ни один из множества методов по извлечению РЗЭ из фосфогипса в промышленном масштабе на сегодняшний день не реализован.

2. Сложность внедрения того или иного метода извлечения РЗЭ из фосфогипса заключается, зачастую, в низкой воспроизводимости результатов для фосфогипсов, полученных по разным технологиям (полугидратной, дигидратной). Иногда результаты различаются даже для фосфогипсов, полученных по одной и той же технологии и, более того, даже для образцов отхода, полученного на одном и том же предприятии, но взятых с разной глубины отвала. Это объясняется как условиями образования фосфогипса при получении ЭФК, так и последующими сложными физико-химическими явлениями, происходящими в отвалах при хранении фосфогипса.

3. Кислотные методы пригодны для перевода РЗЭ в растворы, при этом наиболее перспективным является использование для выщелачивания РЗЭ сернокислых растворов,

поскольку, по сравнению с азотнокислыми, их проще утилизировать на предприятиях, перерабатывающих апатитовый концентрат сернокислотным методом.

4. Основной проблемой при выделении РЗЭ из фосфогипса выщелачиванием минеральными кислотами является относительно низкая их концентрация и, как следствие, большой объем растворов, направляемых на нейтрализацию. Кроме того, утилизация больших объемов разбавленных растворов после выделения из них РЗЭ также затруднительна. Выделение лантаноидов из фосфогипса выщелачиванием станет эффективным при наличии способа выделения их из больших количеств бедных кислых растворов без нейтрализации. В этом случае, растворы после выделения РЗЭ могут быть возвращены на выщелачивание или на вскрытие апатитового концентрата.

5. Фосфогипс, при его эффективной очистке от примесей фосфора и фтора, может стать ценным сырьём для производства гипсовых вяжущих и цемента.

Таким образом, для разработки комплексной технологии переработки фосфогипса, предусматривающей извлечение РЗЭ с одновременным использованием отмытого гипса, удовлетворяющего по содержанию примесей (фтора и фосфора) требованиям строительной индустрии, необходимо:

– исследовать формы нахождения редкоземельных элементов в «свежих» и «лежалых» образцах фосфогипсов, полученных по разным технологиям, с целью определения подходов к выработке оптимальных технических решений по их комплексной переработке;

– принимая во внимание закономерности сокристаллизации РЗЭ с фосфогипсом, изучить возможность механоактивации того образца, из которого не удастся эффективно выделить РЗЭ выщелачиванием и оценить влияние механоактивации на его реакционную способность;

– изучить закономерности сорбционного выщелачивания РЗЭ из пульпы фосфогипса, как способа альтернативного способу выделения РЗЭ из больших количеств бедных кислых растворов без нейтрализации;

– разработать технологическую схему выделения РЗЭ из продукта сернокислотной переработки апатитового концентрата – фосфогипса.

## **2. ФОРМЫ НАХОЖДЕНИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ФОСФОГИПСЕ ПОЛУЧЕННОМ ПО ДИГИДРАТНОЙ ИЛИ ПОЛУГИДРАТНОЙ СХЕМЕ**

В главе 1 указано, что в дигидратном режиме производства ЭФК на базе кольского апатита около 50 % РЗЭ кристаллизуются в фосфогипсе, тогда как остальное количество сосредоточено в фосфорнокислых растворах. В полугидратном режиме производства ЭФК концентрация сокристаллизуемых РЗЭ возрастает до 75–85 % при сохранении практически неизменного содержания оксида стронция (96–98 %) в твердой фазе. И если количественное перераспределение рассматриваемых элементов между твердым осадком и фосфорнокислым раствором при сернокислотной переработке апатитового концентрата изучены достаточно полно, то сведения о форме их нахождения в фосфогипсе, полученном по дигидратной или полугидратной схеме, на сегодняшний день противоречивы. Поведение РЗЭ при кристаллизации фосфогипса и конечные формы их нахождения как в «свежих» продуктах, так и «лежалых» будет определять технологические подходы к их выделению, а также возможный предел их извлечения, в том числе с применением активационных методов.

### **2.1 Оборудование и методики исследований**

Для установления физико-химических особенностей исходных образцов фосфогипса использовались современные химические и физико-химические методы анализа.

В качестве основного метода количественного анализа изучаемых образцов фосфогипса использовался метод масс-спектрометрии (МС-ИПС). В качестве дополнительного метода анализа, а также для контроля содержания фтора и фосфора применялся рентгеноспектральный флуоресцентный анализ (РСФА).

Особенности вещественного состава изучались методами сканирующей электронной микроскопии с рентгеноспектральным микроанализом (СЭМ РСМА), рентгеноструктурного анализа (РСА), инфракрасной спектроскопии (ИК) и дифференциально-термического анализа (ТГА). Гранулометрический состав определялся методом лазерной дифракции.

Качественный рентгенофазовый анализ исследуемых образцов проводился в лаборатории рентгеноструктурного анализа физико-технологического института УрФУ на дифрактометре Xpert PRO MRD с вертикальным гониометром и никелевым фильтром

на вторичном пучке на излучении  $\lambda K_{\alpha}(Cu)$  с фокусировкой по Бреггу-Брентано. Сигнал регистрировался твердотельным детектором PIXcel. Съемка проводилась в диапазоне углов дифракции 5–85 по  $2\theta$  с шагом сканирования 0,026 и временем на один шаг 200 с. Расшифровка дифрактограмм выполнялась при помощи программного обеспечения дифрактометра XPert High Score Plus.

Определение редкоземельных элементов и примесей в исследуемых образцах фосфогипса проводилось по разработанным в УрФУ методикам выполнения измерений рентгеноспектральным флуоресцентным методом на спектрометре «ADVANT'X 4200» (Thermo Fisher Scientific, Швейцария) и методом масс-спектрометрии с источником ионов в виде индуктивно связанной аргоновой плазмы на спектрометре NexION 350 (PerkinElmer, США).

Исследование образцов методами СЭМ и РСМА проводилось с помощью аналитического комплекса для исследования физических и химических свойств материалов Merlin (Carl Zeiss, Германия), представляющего собой сканирующий электронный микроскоп, оборудованный детекторами различных сигналов, генерируемых при облучении поверхности образца электронным пучком. В данном микроскопе используется электронная колонна Gemini 2 с автоэмиссионным катодом типа Шоттки в качестве источника электронов со стабильностью пучка по току 0,2 % /час, 0,4 % /сутки. Паспортное пространственное разрешение во вторичных электронах: 0,8 нм при 15 кВ, 1,4 нм при 1 кВ. Диапазон ускоряющих напряжений составил 0,1–30 кВ.

Визуализация морфологии поверхности кристаллов фосфогипса проводилась с использованием детекторов вторичных электронов: детектора Эвернхарта-Торнли и встроенного в линзовую систему полупроводникового детектора. Для визуализации включений по атомному номеру (различных фаз) использовался четырехсегментный детектор отраженных электронов с селекцией по углу. Для проведения элементного анализа методом РСМА применялся энергодисперсионный рентгеновский спектрометр X-Max<sup>N</sup> 150 (Oxford Instruments, Великобритания) с пространственным разрешением около 1 мкм при ускоряющем напряжении 20 кВ и спектральным разрешением 125 эВ на линии Mn K $\alpha$ . Обработка и анализ полученных данных проводились с помощью программных пакетов SmartSEM (CarlZeiss, Германия), Aztec (Oxford, Великобритания).

Исследование термического поведения образцов проводилось с использованием синхронного термоанализатора TGA/SDTA851e/LF/1600 °C (Mettler-Toledo GmbH,

Швейцария). Нагревание осуществлялось в динамическом токе воздуха (50 мл/мин) до температуры 600 °С со скоростью 10 град/мин. Масса навески образцов составляла 10–30 мг.

ИК спектры были записаны на спектрометре Vertex-70 (Bruker Corporation, США). Исследуемые образцы измельчались и прессовались в виде таблетки с KBr в качестве фона. Навеска бромида калия массой 0,3 г истиралась с исследуемым образцом (в массовом соотношении 100:1) в агатовой ступке до получения однородного порошка. Порошок затем прессовался при помощи вакуумного пресса Spescas под нагрузкой 7 тонн. Время прессования составило 40 секунд. Полученная таблетка помещалась в камеру прибора. Съемка спектров поглощения велась в диапазоне от 400 до 4000 см<sup>-1</sup>, спектры обрабатывались при помощи программного обеспечения Opus Version 6.5.

Определение гранулометрического состава образцов производилось на лазерном дифракционном анализаторе гранулометрического состава Analysette 22 MicroTec plus (Fritsch GmbH, Германия) с блоком диспергирования в жидкости – Wet Dispersion Unit. Для измерения размера частиц гранулометрического состава частиц в приборе Analysette 22 использовался запатентованный компанией Фритч позиционируемый измерительный модуль сходящегося пучка лазерных лучей. Измерительная система включает в себя 2 полупроводниковых лазера:

Лазер 1: Длина волны – 532 нм, мощность – 10 мВт.

Лазер 2: Длина волны – 940 нм, мощность – 20 мВт.

В блок диспергирования во влажной среде встроена ультразвуковая ванна, имеющая выходную мощность до 50 Вт.

Для измерения на приборе отбиралась представительная проба порошков. Измерение проводилось в ячейке диспергирования во влажной среде – насыщенном растворе сульфата кальция. Мощность ультразвука – 10 – для обеспечения дополнительного диспергирования осадка. Время измерения трех параллелей – 5 минут. Диапазон измерений диаметра частиц от 0,08 до 2000 мкм.

### **Методика вскрытия апатитового концентрата для синтеза свежих образцов ФДГ и ФПГ**

Для выяснения причин, вызывающих различия в степенях выщелачивания РЗЭ из фосфогипсов, целесообразно исследовать как их «свежие» образцы, так и образцы

с отвалов. Поскольку не представлялось возможным получить свежие, снятые с фильтров образцы ФПГ и ФДГ, то они были синтезированы по методике [77] в лабораторных условиях.

На практике для разложения фосфата применяют серную кислоту, разбавленную раствором фосфорной кислоты («раствор разбавления»). Образующийся осадок сульфата кальция (гипс) должен быть получен в виде однородных крупнокристаллических частиц, которые можно было бы легко отфильтровать от фосфорной кислоты и хорошо промыть небольшим количеством воды. Продолжительность и технологический режим процесса разложения фосфатов определяются в основном условиями кристаллизации гипса, так как скорость самого разложения достаточно велика. Время, необходимое для разложения фосфата, зависит от сорта сырья и колеблется в пределах 4–8 часов. Оптимальная температура образования крупных кристаллов гипса в дигидратном режиме – 75–80 °С. При осуществлении процесса в полугидратном режиме поддерживают более высокую температуру – до 105 °С.

В качестве фосфатного сырья использовался концентрат апатитовый ТУ 2111-001-78345898-2014 (АО «СЗФК», г. Кировск). Химический состав концентрата приведен в таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Химический состав концентрата апатитового, мас. %

Na	K	Ca	Sr	Al	Fe	La	Ce	Nd	Pr	Dy	P	S	F	O	Si
0,77	0,36	32,15	2,21	0,74	0,62	0,15	0,25	0,1	0,03	0,01	15,96	0,05	2,21	40,98	2,73

Разложение апатита с образованием фосфорной кислоты проводилось в стеклянном стакане объёмом 1 дм<sup>3</sup>, установленном в вытяжном шкафу. В стакан, установленный на электрической плитке для подогрева до требуемой температуры, помещалась верхнеприводная мешалка.

Количество серной кислоты (в моногидрате), необходимое для разложения 100 ч. (масс.) апатита, бралось в пределах 95–100 % от стехиометрического, рассчитанного по содержанию в апатите СаО.

Расход 75 % H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (S) определялся по формуле:

$$S = (a \cdot 98 / 56 \cdot 75 \cdot \rho) \cdot 100, \text{ см}^3, \quad (2.1)$$

где  $a$  – содержание СаО в фосфате, %;

$\rho$  – плотность 75 % H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при комнатной температуре, г/см<sup>3</sup>.

В качестве раствора разбавления использовался раствор фосфорной кислоты с содержанием 16–17 %  $P_2O_5$ .

Количество раствора разбавления (W) на 100 г апатита рассчитывалось по формуле:

$$W = F - (100 + S - G), \text{ см}^3, \quad (2.2)$$

где F – выход продукционной пульпы, г/100 г апатита;

S – расход серной кислоты, г/100 г апатита;

G – количество газообразных потерь – воды, двуокиси углерода и фтора, г.

Массовый выход пульпы (F) определялся по формуле:

$$F = 100 \Gamma (n + 1), \text{ г}, \quad (2.3)$$

где  $\Gamma$  – гипсовое число или выход сухого фосфогипса из единицы апатита (в расчете по содержанию CaO в апатите); для апатитового концентрата  $\Gamma=1.6$ ;

n – заданное отношение Ж:Т в пульпе (в пределах 2:1–4:1).

Растворы серной и фосфорной кислот готовились с некоторым избытком по сравнению с рассчитанными количествами. Плотность раствора разбавления определялась ареометром. Затем отмеряли при помощи мерного цилиндра необходимый объем раствора разбавления и переносили в стакан с мешалкой. Когда температура раствора достигала 50 °С, в стакан вносили апатитовый концентрат. После этого постепенно и медленно в стакан вводили отмеренное количество серной кислоты. Далее пульпа перемешивалась в течение 4 часов при температуре 75 и 95 °С для дигидратного и полугидратного режимов соответственно.

По окончании опыта пульпу фильтровали под вакуумом. Осадок после фильтрования промывали горячей водой и этиловым спиртом, а затем высушивали при 60 °С до постоянной массы.

### **Методика синтеза полугидрата и дигидрата сульфата кальция и их исследование с использованием вторично-ионной масс-спектрометрией**

С целью изучения форм нахождения РЗЭ и Sr при кристаллизации сульфата кальция проводили серию экспериментов по синтезу дигидрата (ДСК) и полугидрата

(ПСК) сульфата кальция из фосфорнокислых растворов с концентрацией 20 и 38 мас. %  $P_2O_5$  и температуре 70 и 90 °С соответственно.

Сульфат кальция синтезировали в термостатированных условиях путем взаимодействия раствора 92,5 % серной кислоты (марка «ч.д.а.») с раствором монокальцийфосфата в фосфорной кислоте (марка «х.ч.»).

Раствор  $Ca(H_2PO_4)_2$  готовили предварительным растворением  $CaO$  (марка «х.ч.») в фосфорной кислоте. Исходные реагенты дозировали мелкими порциями через определенный интервал времени.

Растворы солей церия и лантана необходимой концентрации готовили растворением их оксидов в азотной кислоте (марка «ч.д.а.»), растворы нитратов стронция и натрия из азотнокислых солей (марка «ч.д.а.»). Добавки нитрата натрия рассчитывали для соблюдения условий гетеровалентного замещения кальция в кристаллах ДСК и ПСК.

Рассчитанное количество изучаемых примесей вводили в стакан с мешалкой. Полученные кристаллы 4 часа перемешивали в маточном растворе, где происходило их окончательное формирование и совершенствование структуры. Контроль температуры осуществляли постоянно с помощью термометра. Её колебание составляло  $\pm 0,5$  °С. Осадок отфильтровывали на воронке Бюхнера и многократно промывали горячим насыщенным раствором сульфата кальция и ацетона, высушивали на воздухе до исчезновения запаха и хранили в герметичном боксе.

### **Методика исследования синтезированных образцов сульфата кальция с использованием масс-спектрометрии вторичных ионов (ВИМС)**

Масс-спектрометрия вторичных ионов является одним из самых эффективных и распространенных методов валового и локального анализа твердотельных проб. Популярность метода ВИМС связана с широким кругом его достоинств. В частности ВИМС позволяет: с высоким разрешением определять распределение элементов в пробе как по глубине, так и в плоскости пробы и проводить 3D картирование, проводить изотопный и качественный элементный анализ включая такие элементы как N, O, H, P, Se, F, детектирование которых другими прямыми масс-спектральными методами невозможно или весьма проблематично, а также определять органические соединения [78, 79].

Для послойного распыления образцов сульфата кальция ионным пучком и регистрации распыленных вторичных ионов в анализаторе использовался времяпролетный масс-спектрометр вторичных ионов PHI TRIFT V nanoTOF производства компании Physical Electronics (США). В качестве источников ионов использовалась аналитическая  $Bi$  пушка (напряжение 30 кэВ) в статическом (импульсном) режиме. Для травления поверхности кристаллов использовалась  $Cs$  пушка (напряжение 5 кэВ), ток порядка 10  $\mu A$ .  $Ag^+$  и  $e^-$  пушки использовали для нейтрализации заряда, наведенного на образце при облучении ионными пучками, во время измерения и травления.

Базовый тип измерения – снятие спектра с растра (квадратного участка) заданного размера, с разрешением 256x256 точек. В каждой точке растра накапливается свой масс-спектр, который впоследствии может быть усреднен, для получения спектра всей измеряемой области и идентификации элементов, либо использован для изучения пространственного распределения ионов. Чередую измерение спектра и травление образца, получали трехмерную карту распределения элементов по объему материала. Типичное время измерения и травления – порядка одной минуты. На рисунке 2.1 схематически описан способ проведения анализа методом ВИМС. Концентрации в методе ВИМС определяются в относительных единицах. Это связано с различной долей ионизированных вторично выбитых атомов, причем на долю влияет как структура самого элемента, так и анализируемая матрица. Однако для одной и той же матрицы можно получить абсолютные концентрации, если определить их другим методом, например, ICP-MS, или измерить образец с уже известной концентрацией элементов.

Подготовку образцов для исследований проводили следующим образом.

На полированной медной подложке смешивали небольшое количество кристаллов сульфата кальция с каплей этилового спирта. После высыхания спирта удавалось получить распределенные по поверхности подложки отдельные микрокристаллы (МК). Подложка была предварительно разлинована иглой, чтобы определить положение подходящих МК при дальнейших измерениях.

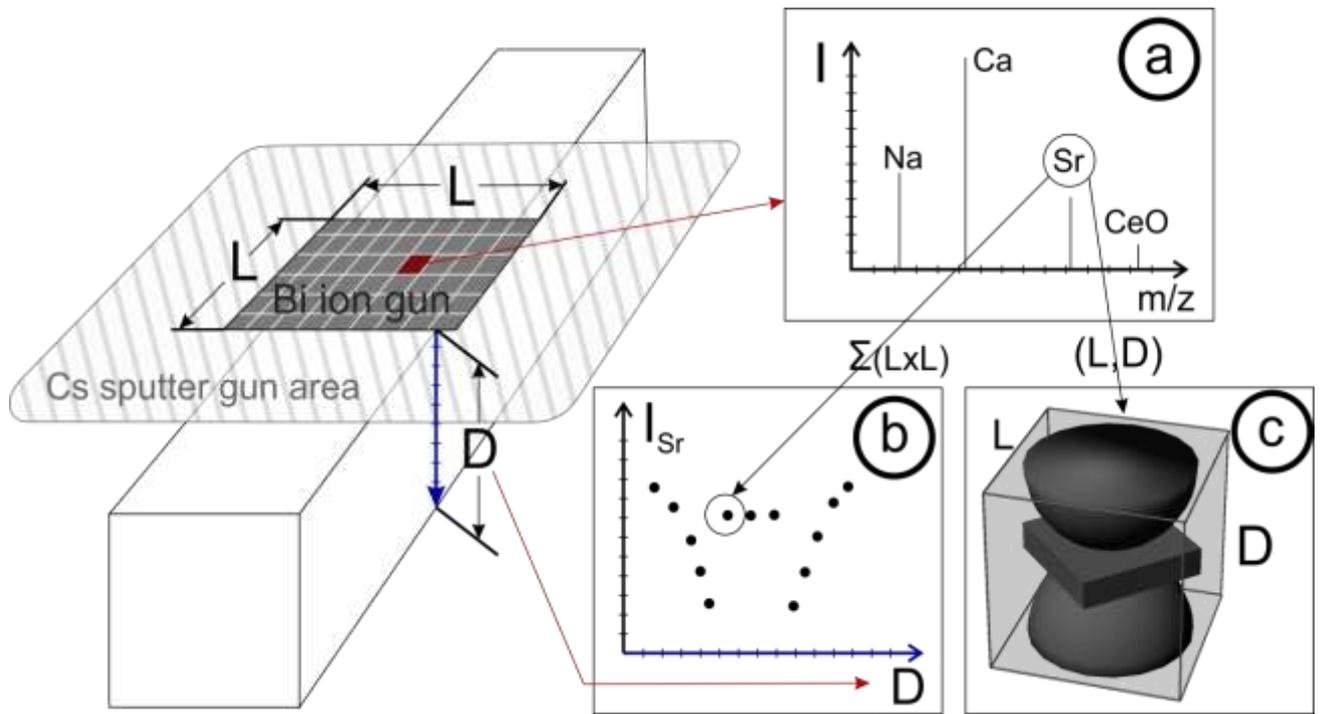


Рисунок 2.1 – Схема измерения отдельного кристалла сульфата кальция  
**(a)** – масс-спектр ионов, полученный в результате единичного измерения с использованием Bi пушки; **(b)** – профиль по глубине ( $D$ –Depth) интенсивности отдельных типов ионов, полученный в результате последовательных циклов «травления-измерения» кристалла Cs пушкой; **(c)** – трехмерное изображение выбранного типа ионов

Выбор подходящих МК осуществлялся с помощью оптического микроскопа как это показано на рисунке 2.2.



Рисунок 2.2 – Схема определения отдельных кристаллов изучаемых образцов сульфата кальция для исследований методом ВИМС

На оптическом изображении отбирались образцы кристаллов, лежащие горизонтально на подложке и не имеющие на своей поверхности никаких других микрокристаллов. Положение найденных подходящих МК запоминалось относительно сетки. Для каждого вида кристаллов (ПСК-Ce, ПСК-La, ДСК-Ce, ДСК-La) было проведено по 4 измерения. Относительная ошибка составила 10 %.

Для анализа использовались атомарные ионы стронция  $Sr^+$ , натрия  $Na^+$ . В спектрах положительных ионов интенсивность сигнала оксидов РЗЭ  $(CeO)^+$  и  $(LaO)^+$  примерно на 50 % выше интенсивности ионов  $(Ce)^+$  и  $(La)^+$ , поэтому логично проводить анализ распределения РЗЭ в кристалле по наиболее интенсивным пикам, т. е. по оксидам РЗЭ. Наибольшую концентрацию, и, следовательно, максимальную интенсивность в спектрах положительных ионов, имеет кальций, поэтому интенсивность металлов примесей удобно сравнивать с интенсивностью кальция. Без калибровки в методе ВИМС невозможно определить абсолютную концентрацию элемента в кристалле, но изменение интенсивности пика будет однозначно связано с изменением концентрации элемента. Серу и фосфор идентифицировали по положительно заряженным осколкам  $(SO_4)^+$  и  $(PO_4)^+$ . Поскольку форма исследуемых кристаллов была неоднородна, то построение зависимостей концентраций элементов от числа циклов травления не позволяет количественно оценить профиль концентраций по глубине. Поэтому полученные интенсивности нормировали по кальцию, полагая, что остальные элементы вносят незначительный вклад в его концентрацию в образцах сульфата кальция.

## **2.2 Характеристика «лежалых» и «свежих» синтезированных образцов ФДГ и ФПГ**

В качестве исследуемых исходных материалов взяты промышленные образцы фосфогипса АО «Воскресенские минеральные удобрения» с отвала, полученного по дигидратной технологии (далее – ФДГ-1); фосфогипса Балаковского филиала АО «Апатит» с отвала, полученного по полугидратной технологии (далее – ФПГ-1), а также синтезированные по методике описанной выше образцы дигидрата и полугидрата сульфата кальция (далее – ФДГ-2 и ФПГ-2). Количественная оценка элементного состава проб образцов исследуемых фосфогипсов приведена в таблице 2.2.

Таблица 2.2 – Результаты количественного анализа образцов фосфогипсов

№	Оксид или элемент	Количественный состав, мас. %			
		ФДГ-1	ФПГ-1	ФДГ-2	ФПГ-2
1	Na <sub>2</sub> O	0,16	0,53	0,19	0,19
2	K <sub>2</sub> O	0,05	0,07	0,07	0,05
3	MgO	0,07	> 0,01	0,03	> 0,01
4	CaO	30,00	30,2	35,8	36,6
5	BaO	0,03	0,02	0,05	0,07
6	SrO	1,75	1,83	2,37	2,50
7	MnO	0,01	> 0,01	> 0,01	> 0,01
8	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,14	0,065	0,01	0,03
9	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,03	0,14	0,03	0,01
10	TiO <sub>2</sub>	0,14	0,03	0,05	0,01
11	ZrO <sub>2</sub>	0,04	0,04	0,01	0,01
12	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,52	1,00	2,88	1,69
13	F	0,42	0,30	0,33	0,24
14	SO <sub>3</sub>	40,88	41,5	48,6	50,3
15	SiO <sub>2</sub>	0,63	0,37	0,10	0,73
16	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,11	0,13	0,14	0,16
17	Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,29	0,31	0,23	0,26
18	Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,07	0,10	0,10	0,10
19	Pr <sub>6</sub> O <sub>11</sub>	0,03	0,03	0,02	0,03
20	Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,01	0,01	0,01	0,01
21	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,01	0,02	0,02	0,02
22	ΣLn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,52	0,58	0,52	0,58

Анализ фракционного состава фосфогипса выполняли методом лазерного рассеяния на анализаторе частиц Analysette 22 MicroTec plus. На рисунке 2.3 представлены данные по распределению частиц исследуемых образцов фосфогипсов. Согласно полученным результатам пробы фосфогипсов представлены частицами со средним объёмным диаметром 37,0 мкм (образец ФДГ-1), 23,2 мкм (образец ФПГ-1), 15,1 мкм (образец ФДГ-2) и 10,1 мкм (образец ФПГ-2). Увеличение среднего размера

частиц для образцов с отвала (ФДГ-1 и ФПГ-1) может свидетельствовать об образовании агрегатов между отдельными кристаллами при хранении в отвалах.

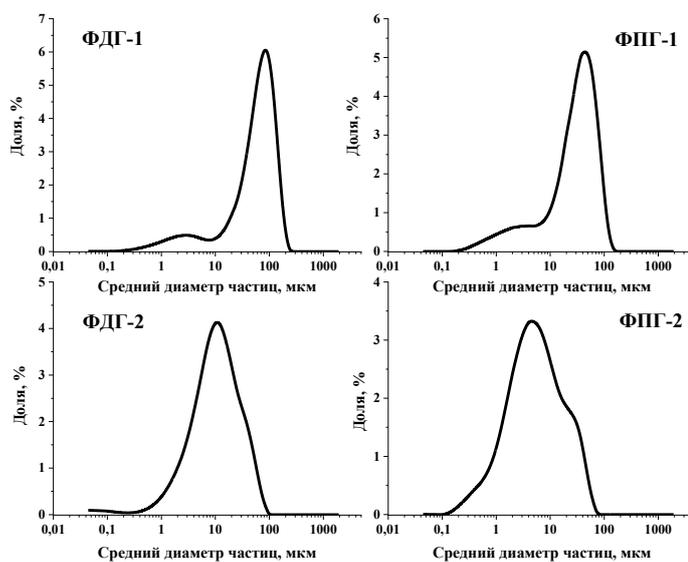


Рисунок 2.3 – Дифференциальные кривые распределения частиц исследуемых образцов фосфогипсов

На рисунке 2.4 и в таблице 2.3 приведены дифрактограммы исследуемых образцов фосфогипсов, и количественное соотношение зарегистрированных в них кристаллических фаз.

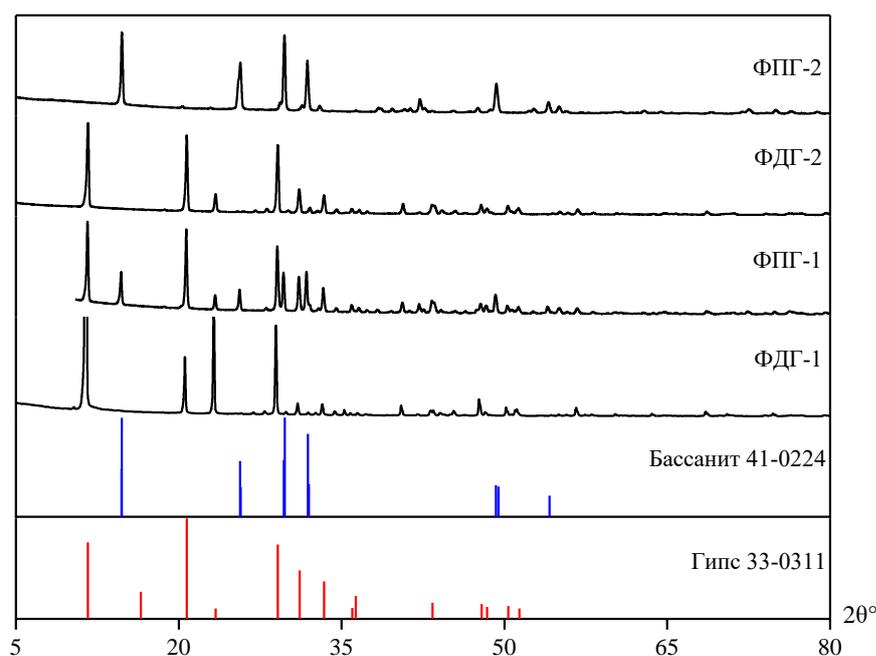


Рисунок 2.4 – Дифрактограммы исследуемых образцов фосфогипса

Таблица 2.3 – Количественное соотношение зарегистрированных в исследуемых образцах фосфогипсов кристаллических фаз

Минерал	Формула	содержание кристаллических фаз в образцах фосфогипса, %			
		ФДГ-1	ФДГ-2	ФПГ-1	ФПГ-2
Гипс	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	97,0	97,1	66,8	-
Бассанит	$\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$	-	-	33,2	84,2
Ангидрит	$\text{CaSO}_4$	0,5	0,4	-	15,8
Целестин	$\text{SrSO}_4$	2,5	2,5	-	-

Из представленных данных качественного и количественного фазового рентгеноструктурного анализа можно заключить:

– в образцах фосфогипса ФДГ-1, ФДГ-2 и ФПГ-2 помимо основной фазы присутствует некоторое количество ангидрита, что очевидно связано со сложностью достижения равновесия в системе  $\text{CaO-P}_2\text{O}_5\text{-SO}_3\text{-H}_2\text{O}$ ;

– наличие фазы целестина в образцах ФДГ-1, ФДГ-2 согласуется с исследованиями [80], в которых не отмечено химического взаимодействия  $\text{SrSO}_4$  и  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  в дигидратном режиме производства ЭФК, и все образцы осадков представлены их механической смесью;

– отсутствует сколько-нибудь значимое количество кристаллических фаз, содержащих РЗЭ, фосфат и фторид ионы, что может объясняться как присутствием их в аморфном состоянии, так и ограничениями в чувствительности рентгеноструктурного анализа из-за их малых концентраций;

– наличие достаточно большого количества двухводного гипса в образце ФПГ-1 объясняется перекристаллизацией полученного на предприятии полугидрата при проведении процесса фильтрации фосфорной кислоты и отмывки её от фосфогипса, а также продолжительным хранением.

Задача по идентифицированию рентгеноструктурным анализом отдельных кристаллических фаз, содержащих целевые компоненты (в нашем случае на основе РЗЭ) при их концентрации менее 1 %, представляется достаточно сложной задачей и требует разработки специальной методики.

При исследовании образцов фосфогипса методом инфракрасной спектроскопии была показана возможность количественного определения фосфатионов при

их содержании в пересчете на  $P_2O_5$  менее 1 %. Поскольку в изучаемых образцах не удалось идентифицировать фосфорсодержащие фазы методом рентгеноструктурного фазового анализа, были сняты ИК-спектры и оценены их колебания согласно данным представленным в работе [81]. В таблице 2.4 приведены характеристические волновые числа ИК-спектров  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ ,  $CaSO_4 \cdot 0.5H_2O$  [82, 83].

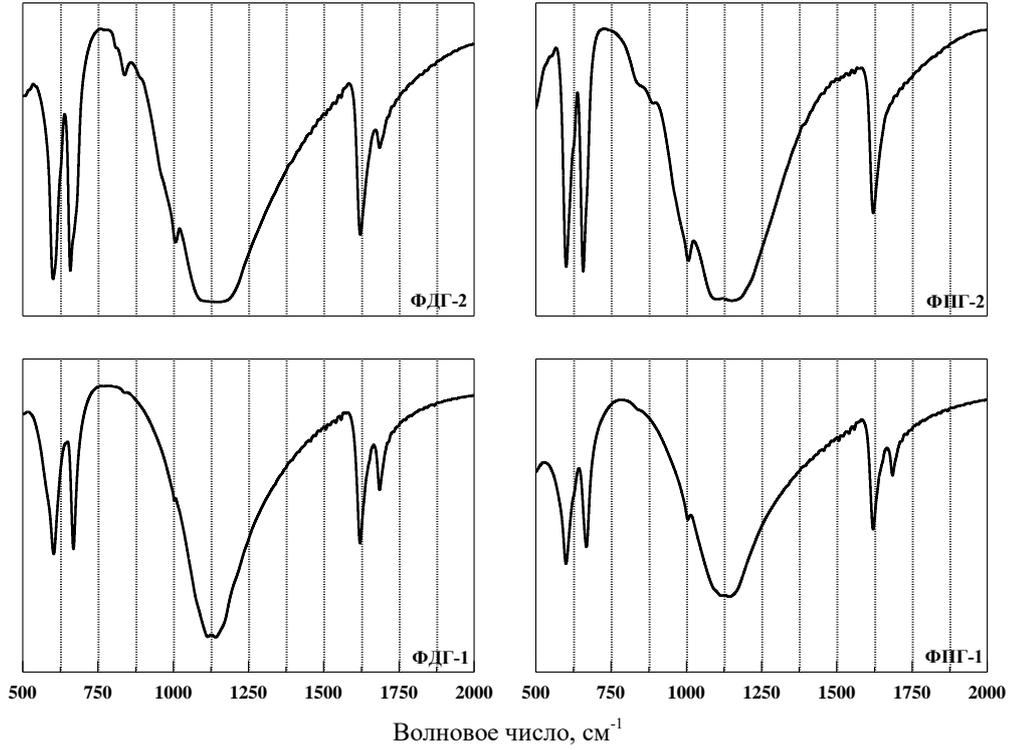
Таблица 2.4 – Характеристические волновые числа ИК-спектров  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ ,  $CaSO_4 \cdot 0.5H_2O$

	Максимумы спектров $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ , $cm^{-1}$	Максимумы спектров $CaSO_4 \cdot 0.5H_2O$ , $cm^{-1}$
$\nu (H_2O)$	3540; 3492	3615
$\nu (H_2O)$	3400	3560
$\nu (H_2O)$	1680; 1620	1629
$\nu (SO_4^{2-})$	1155; 1132; 1106	1158; 1120; 1100
$\nu (SO_4^{2-})$	998	1010
$\nu (SO_4^{2-})$	660; 594	665; 630; 601
$\nu (SO_4^{2-})$	445; 412	470

На рисунке 2.5 приведено сравнение ИК-спектров изучаемых образцов фосфогипсов. Образцы ФДГ-1, ФДГ-2 и ФПГ-1 имеют двойной дублет  $\sim 3405\text{--}3551\text{ cm}^{-1}$ , соответствующий режимам валентных колебаний воды, и дублет  $\sim 1621$  и  $1685\text{ cm}^{-1}$ , соответствующий её деформационному режиму колебаний. Для ФПГ-1 наличие пика при  $3405\text{ cm}^{-1}$  свидетельствует о присутствии фазы гипса, что согласуется с результатами фазового анализа, проведенного выше. ФПГ-2 представляет собой фазу бассанита с выраженным сдвигом в пиках  $\sim 3558\text{--}3615\text{ cm}^{-1}$  и инверсией интенсивностей колебаний воды, а также единственным пиком при  $1621\text{ cm}^{-1}$ . Полосы, наблюдаемые при  $2248\text{--}2118\text{ cm}^{-1}$ ,  $1143\text{--}1117\text{ cm}^{-1}$  и  $658\text{--}602\text{ cm}^{-1}$ , относятся соответственно к  $SO_4^{2-}$ .

На колебания молекул воды существенное влияние оказывает соотношение фосфор/сера. В исследуемых образцах это соотношение составляет от 0,01 до 0,06 %. Наличие полосы при  $3244\text{ cm}^{-1}$  указывает, согласно работе [83], на соотношение P/S  $< 0,15\%$ . Аналогичным образом полоса  $837\text{ cm}^{-1}$  (отчетливо наблюдаемая для ФДГ-2 и менее выражено для ФДГ-1) дополнительно подтверждает выводы [84] о присутствии ионов  $HPO_4^{2-}$  в сульфатной матрице и образовании твердых растворов состава  $Ca(SO_4)_{1-x}(HPO_4)_x \cdot 2H_2O$  где  $x \approx 0,5$ .

а



б

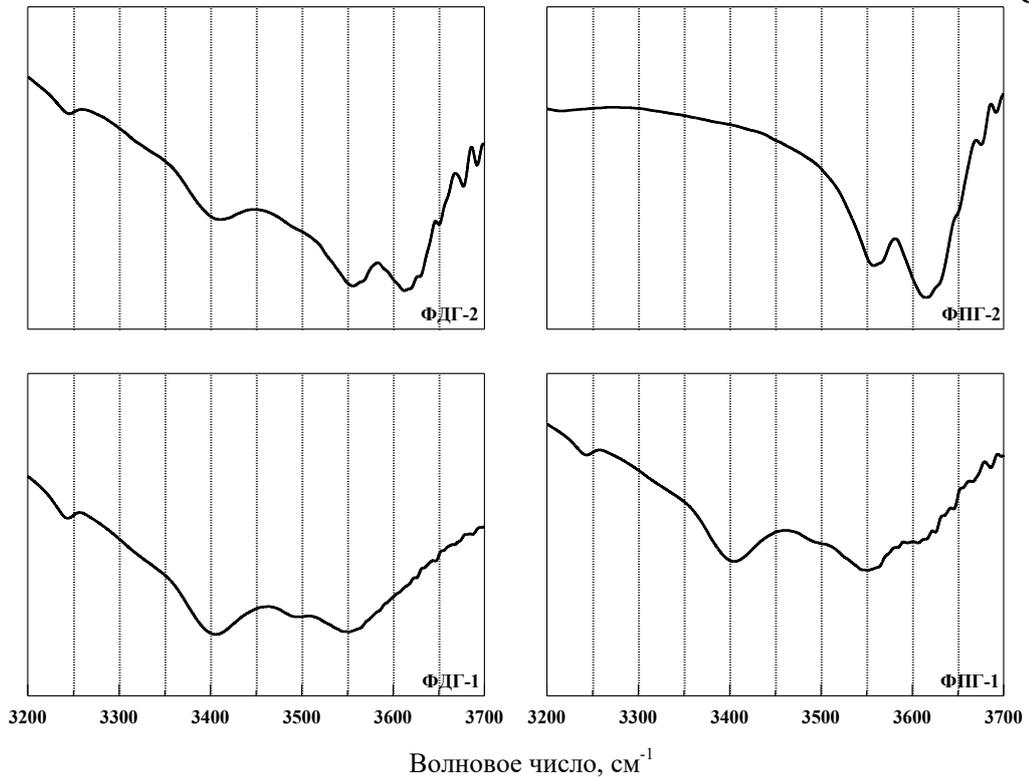


Рисунок 2.5 – ИК-спектры исследуемых образцов фосфогипсов для полос пропускания:

а)  $500\text{--}2000\text{ см}^{-1}$ ; б)  $3200\text{--}3700\text{ см}^{-1}$

Учитывая сложность химического состава апатитового концентрата и разнообразие химических процессов, протекающих при его взаимодействии со смесью фосфорной и серной кислот, можно ожидать, что в зависимости от режима получения ЭФК, при кристаллизации сульфата кальция, могут быть соосаждены и адсорбированы самые различные компоненты, содержащиеся в сернофосфорнокислой пульпе экстрактора.

Выделяют следующие случаи перехода примесей в осадок при кристаллизации [85, 86]:

- совместное осаждение без образования твердых растворов (неизоморфное совместное осаждение);
- соосаждение вследствие образования твердых растворов (изоморфное соосаждение);
- адсорбционное соосаждение примеси;
- окклюзия маточного раствора (захват примеси с маточным раствором, заполняющим пустоты внутри кристаллов).

Причем соосаждение, вследствие образования твердых растворов, может быть объяснено внедрением примесей в интерстициальные позиции, собственно соосаждением и изоморфным замещением.

Последний тип включения определяется постоянством значения коэффициента распределения  $D$  от соотношения микропримеси и макрокомпонента в растворе и твердой фазе согласно формуле:

$$D = \frac{([Me_1]/[Me_2])_{m\phi}}{([Me_1]/[Me_2])_p}, \quad (2.4)$$

где величина  $D$  для данной примеси и минерала-хозяина зависит от термодинамических параметров. Связь между коэффициентом распределения и влиянием термодинамических параметров задается формулой:

$$D = \frac{\gamma(Me_2A)_{m\phi}}{\gamma(Me_1A)_{m\phi}} \cdot \frac{\gamma(Me_1A)_p}{\gamma(Me_2A)_p} \cdot \frac{K_{m\phi}(Me_2A)}{K_{m\phi}(Me_1A)} \cdot e^{-\frac{\epsilon}{RT}} \cdot e^{-\frac{\Delta\mu(M_{e1} \rightarrow M_{e2})}{RT}}, \quad (2.5)$$

где  $\gamma(Me_1A)$ ,  $\gamma(Me_2A)$  – соответственно, коэффициенты активности микропримеси  $Me_1A$  и макрокомпонента  $Me_2A$  в растворе и в твердой фазе;

$a(Me_1A)$ ,  $a(Me_2A)$  – активности компонентов в чистых насыщенных растворах;

$\epsilon$  - энергия упругой деформации кристаллической решётки;

$\Delta\mu$  – работа по образованию решетки макрокомпонента в изоморфную решетку микрокомпонента.

Анализ уравнения (2.5) показывает, что влияние температуры на величину коэффициента распределения довольно сложно, поскольку его температурная зависимость определяется тепловыми эффектами нескольких различных процессов: изменяется константа равновесия гетерогенной ионообменной реакции, изменяется отношение коэффициентов активности и, наконец, изменяется экспоненциальный множитель. Сложный вид функциональной связи  $D(T)$  позволяет ожидать самой различной температурной зависимости коэффициента распределения. В то время, как отношение термодинамических активностей макро- и микрокомпонентов и экспоненциальный множитель в уравнении (2.5) постоянны для любой системы, отношение коэффициентов активностей может изменяться в общем случае в зависимости от ионной силы раствора.

Подтверждение механизма изоморфного соосаждения лантаноидов как для одной, так и для другой форм сульфата кальция, как превалирующего над другими механизмами соосаждения, входит в противоречие с возможностью эффективного извлечения РЗЭ разбавленными растворами минеральных кислот из обеих форм (см. таблицу 1.1). Объясняют различие в степени выщелачивания самостоятельных фаз РЗЭ из «свежих» порций фосфогипса колебанием температурного режима при вскрытии апатита, что в свою очередь приводит к различию химической активности гидратированных фосфатов РЗЭ [11]. Вероятными механизмами повышения выхода РЗЭ из фосфогипса, взятого с отвала, в раствор выщелачивания, считают, как возможный переход гидратированных фосфатов РЗЭ в более растворимые фторидные формы [87], так и перекристаллизацию полугидрата в дигидрат с вытеснением изоморфных примесей из структуры минерала [57]. С другой стороны, «загипсованностью» редкоземельных фаз и образованием безводных фосфатов РЗЭ при хранении фосфогипса в отвалах объясняют снижение эффективности их выщелачивания [88].

Для уточнения полученных выше результатов были исследованы образцы ФДГ-1, ФДГ-2, ФПГ-1 и ФПГ-2 методом сканирующей электронной микроскопии. На рисунках 2.6–2.10 приведены электронные изображения исследуемых образцов в режимах детекции вторичных электронов (визуализации морфологии поверхности), отраженных

электронов (режим фазового контраста) и характеристического рентгеновского излучения (рентгеноспектральный микроанализ – РСМА). В таблицах 2.5–2.8 приведен элементный состав соответствующих образцов фосфогипсов в точечных спектрах, полученных методом РСМА.

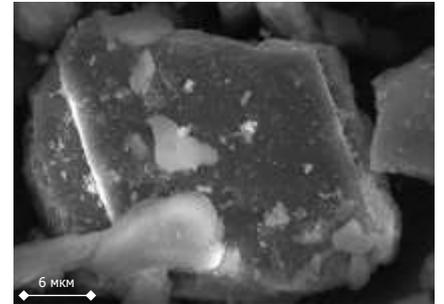
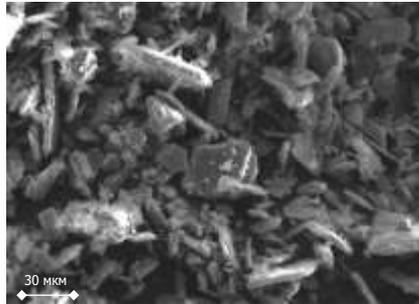
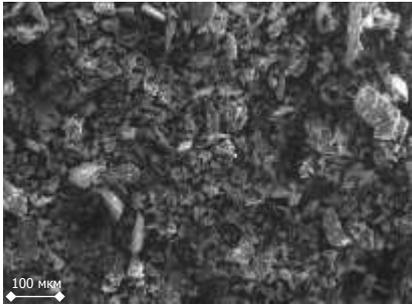
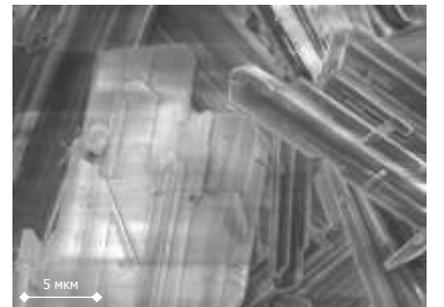
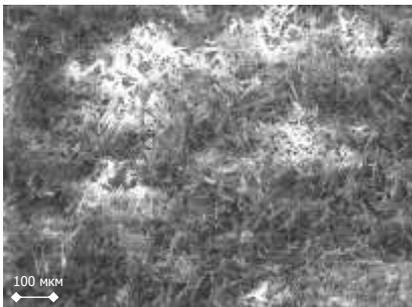
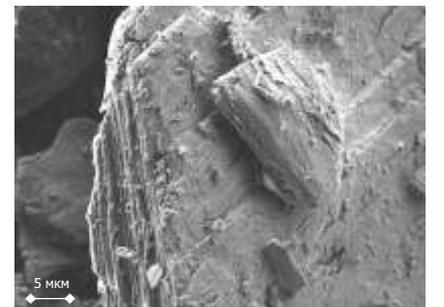
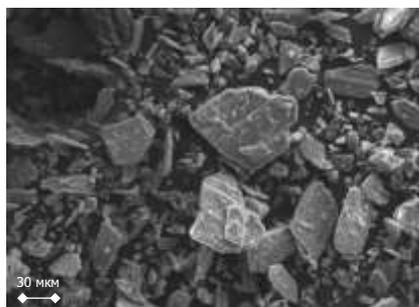
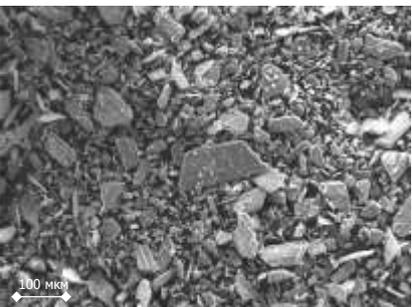
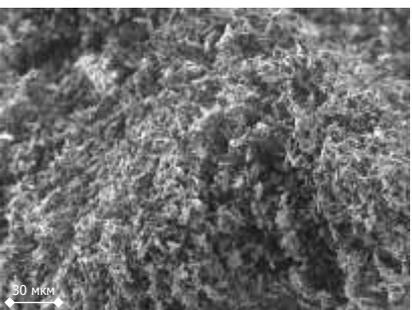
**ФДГ-1****ФДГ-2****ФПГ-1****ФПГ-2**

Рисунок 2.6 – СЭМ изображения изучаемых образцов фосфогипсов

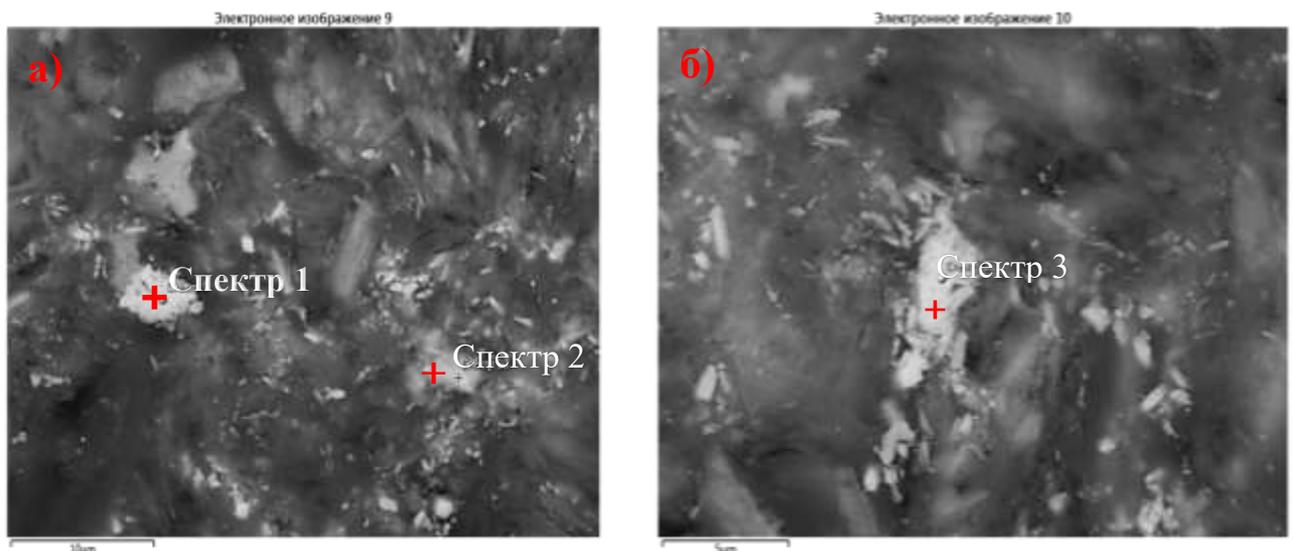
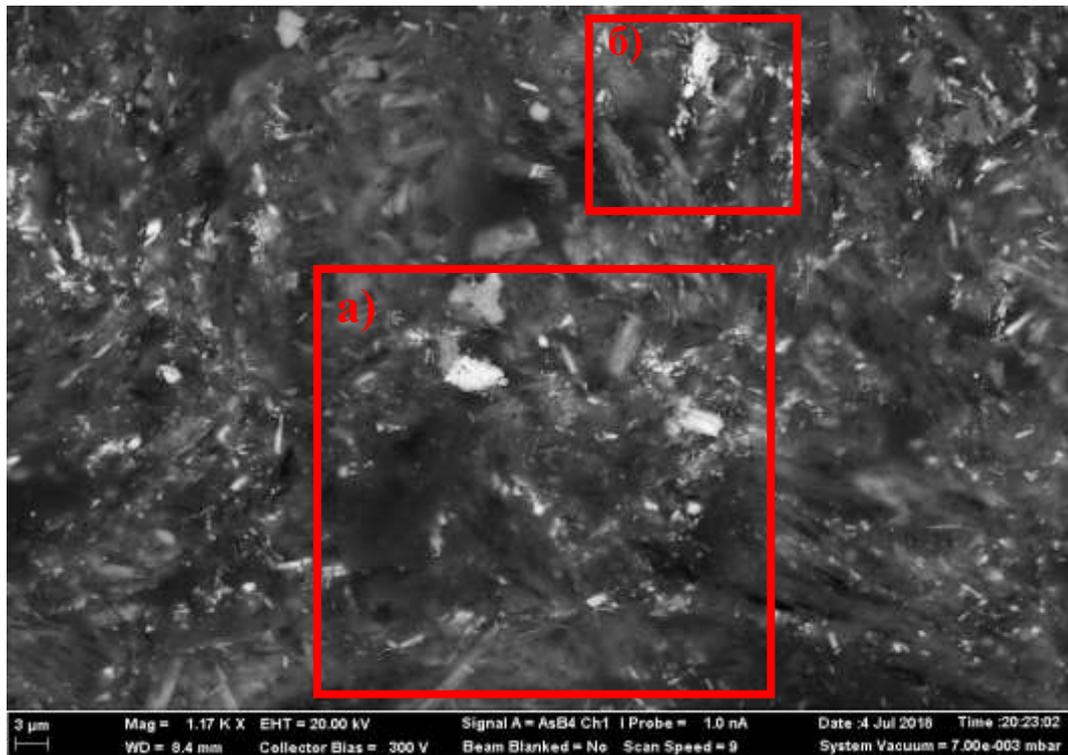


Рисунок 2.7 – СЭМ изображение аншлифа ФДГ-1 и областей (а) и (б) получения точечных спектров методом РСМА

Таблица 2.5 – Элементный состав ФДГ-1, полученный в соответствующих точках методом РСМА

	Содержание, мас. %								
	O	S	P	K	Na	Ca	Sr	La	Ce
Спектр 1	44,72	19,94	1,29	-	0,37	22,33	5,37	1,01	2,23
Спектр 2	39,47	20,38	-	0,39	-	7,59	30,2	0,68	0,94
Спектр 3	29,73	25,61	-	0,39	-	21,43	19,38	1,28	2,16

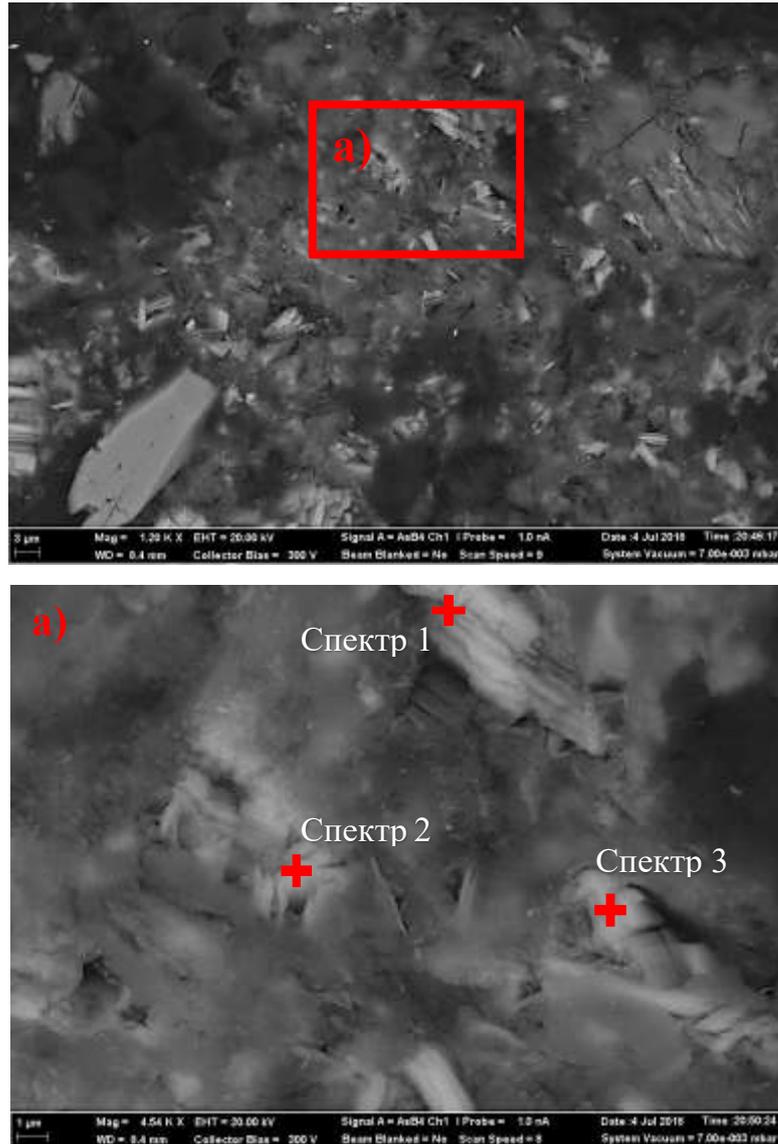


Рисунок 2.8 – СЭМ изображение аншлифа ФПГ – 1 и области (а) получения точечных спектров методом РСМА

Таблица 2.6 – Элементный состав ФПГ-1, полученный в соответствующих точках методом РСМА

	Содержание, мас. %								
	O	S	P	K	Na	Ca	Sr	La	Ce
Спектр 1	50,5	20,21	1,39	-	-	24,46	-	0,79	1,37
Спектр 2	46,20	20,77	0,87	-	-	29,89	-	-	-
Спектр 3	29,37	28,2	0,64	-	-	37,29	1,62	-	0,64

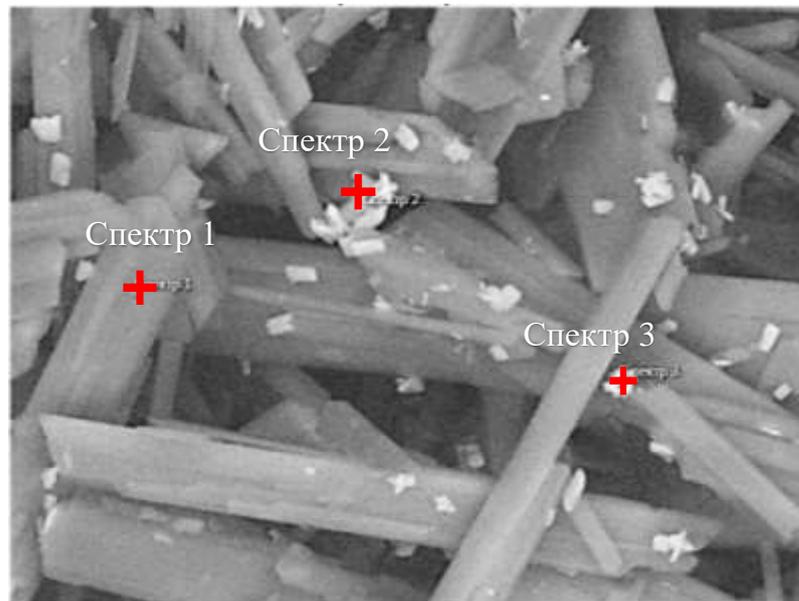
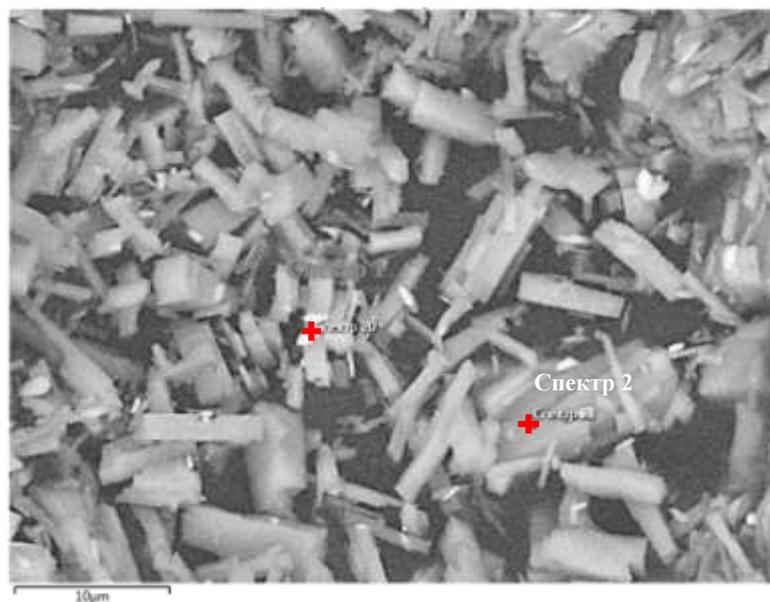


Рисунок 2.9 – СЭМ изображение ФДГ-2 и точечные спектры, полученные методом РСМА

Таблица 2.7 – Элементный состав ФДГ-2, полученный в соответствующих точках методом РСМА

	Содержание, мас. %									
	O	S	P	K	Na	Ca	Sr	Ba	La	Ce
Спектр 1	30,77	24,38	0,52	-	0,02	41,99	1,73	-	-	-
Спектр 2	25,97	27,85	-	0,99	-	26,19	11,57	2,07	1,87	2,20
Спектр 3	37,95	23,69	-	0,47	-	17,28	16,58	1,26	1,07	1,03



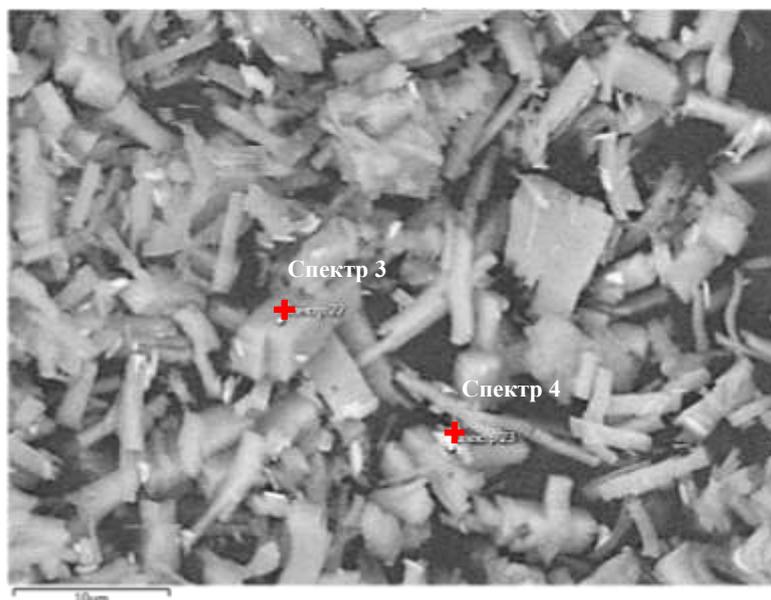


Рисунок 2.10 – СЭМ изображение ФПГ-2 и точечные спектры, полученные методом РСМА

Таблица 2.8 – Элементный состав ФПГ-2, полученный в соответствующих точках методом РСМА

	Содержание, мас. %									
	O	S	P	K	Na	Ca	Sr	Ba	La	Ce
Спектр 1	20,79	28,00	0,68	-	-	34,35	7,53	-	1,15	1,30
Спектр 2	39,61	23,55	0,71	-	-	31,68	1,28	-	-	-
Спектр 3	50,06	21,22	0,66	-	-	24,83	1,36	-	-	-
Спектр 4	25,59	38,47	0,87			39,78	1,90	-	-	-

Из приведенных выше данных можно сделать следующие выводы:

– следует учитывать, что глубину и пространственное разрешение метода РСМА определяют ускоряющее напряжение и элементный состав образца [89]. Выбор напряжения определяется чаще элементами, которые требуется обнаружить, а оценку глубины анализа обычно делают путем компьютерного моделирования с использованием метода Монте-Карло. Ввиду сложности исследования образцов фосфогипса такую оценку не проводили, хотя для более корректного определения количественного состава «лежалых» образцов ФДГ-1 и ФПГ-1 были подготовлены аншлифы в специальной проводящей смоле, и рабочая поверхность тщательно шлифовалась и полировалась.

Из практики известно, что при ускоряющем напряжении 20 кВ, площадь воздействия электронного луча составляет порядка 2 мкм;

– поскольку средний размер кристаллов образцов составляет порядка 5÷40 мкм, то определение точного химического состава выявленных областей, отличающихся по среднему атомному номеру, не представляется возможным при данных условиях проведения исследований (напряжение 20 кВ, пространственное разрешение 2 мкм).

– для «свежего» и «лежалого» образцов фосфодигидрата (ФДГ-1 и ФДГ-2), характерно образование самостоятельных стронциевых фаз, обогащенных РЗЭ, барием и щелочными металлами, в частности калием, что подтверждает ранее сделанные выводы о возможном осаждении двойных сульфатов РЗЭ с щелочными металлами, либо об соосаждении РЗЭ и стронция в их присутствии. Не исключается присутствие отдельных фаз фосфатов РЗЭ;

– в случае «свежего» и «лежалого» образцов фосфолугидрата (ФПГ-1 и ФПГ-2) также представлены самостоятельные стронциевые фазы. Однако, содержание такой фазы очень мало (не определена рентгеноструктурным анализом). В структуре фосфолугидратов наблюдается повышенное содержание фосфора, стронция и РЗЭ;

– ввиду недостаточной разрешающей способности, метод РСМА не позволил определить концентрацию РЗЭ в структуре ФПГ-1 и ФПГ-2 и тем более оценить возможное распределение РЗЭ по профилю кристаллов гипса.

Для подтверждения выводов, сделанных при исследовании образцов фосфогипсов ФДГ-1, ФДГ-2, ФПГ-1 и ФПГ-2, и оценки возможного распределения РЗЭ по профилю кристаллов гипса, были синтезированы образцы полугидратов и дигидратов сульфата кальция из серно-фосфорнокислых растворов в присутствии редкоземельных элементов ( $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{La}^{3+}$ ), стронция и натрия.

### **2.3 Формы нахождения редкоземельных элементов и стронция в синтезированных образцах ПСК и ДСК**

Химический состав синтезированных образцов полугидратов и дигидратов сульфата кальция приведен в таблице 2.9. Полученные образцы сульфатов кальция характеризуются содержанием соответствующего редкоземельного элемента, превышавшего его содержание в промышленных образцах в среднем в 10 раз.

Таблица 2.9 – Результаты количественного анализа исследуемых образцов

№	Оксиды	Количественный состав, мас. %			
		ДСК-La	ДСК-Ce	ПСК-La	ПСК-Ce
1	Na <sub>2</sub> O	0,36	0,44	0,69	0,49
2	CaO	26,95	29,43	29,13	30,04
3	SrO	7,71	8,95	7,61	6,23
4	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	2,79	3,43	2,88	3,83
5	SO <sub>3</sub>	41,36	46,16	45,37	44,54
6	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,09	-	4,39	-
7	CeO <sub>2</sub>	-	5,01	-	4,31

На дифрактограммах исследуемых образцов наблюдаются линии максимумов кристаллических фаз, представленных в таблице 2.10.

Таблица 2.10 – Количественное соотношение зарегистрированных в исследуемых образцах сульфата кальция кристаллических фаз

Минерал	Формула	Массовые доли кристаллических фаз в образцах, %					
		ДСК	ДСК-La	ДСК-Ce	ПСК	ПСК-La	ПСК-Ce
Гипс	CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	99,7	65,0	74,2	-	0,8	1,0
Бассанит	CaSO <sub>4</sub> ·0.5H <sub>2</sub> O	0,3	32,7	21,9	100,0	96,5	97,5
Ангидрит	CaSO <sub>4</sub>	-	-	-	-	-	-
Целестин	SrSO <sub>4</sub>	-	1,2	2,6	-	1,4	0,4
Рабдофан	Ln(PO <sub>4</sub> )·nH <sub>2</sub> O	-	1,1	1,3	-	1,3	1,1

Изображённые на рисунке 2.11 зависимости, полученные при проведении ДТА, показали, что процесс дегидратации полученных образцов начинается при температуре от 100 °С и завершается при 250 °С, имеет двойной эндотермический эффект дегидратации двухводных сульфатов кальция и ярко выраженный единичный для полуводных. Первый эндоэффект с максимумом в интервале 139,7–158,3 °С характеризует образование полуводного сульфата кальция, второй – с максимумами при 173,3–189,1 °С связан с образованием ангидрита.

В работе [90] приходят к выводу, что снижение температуры дегидратации полутора молекул воды может объясняться наличием фосфора в структуре кристалла сульфата кальция.

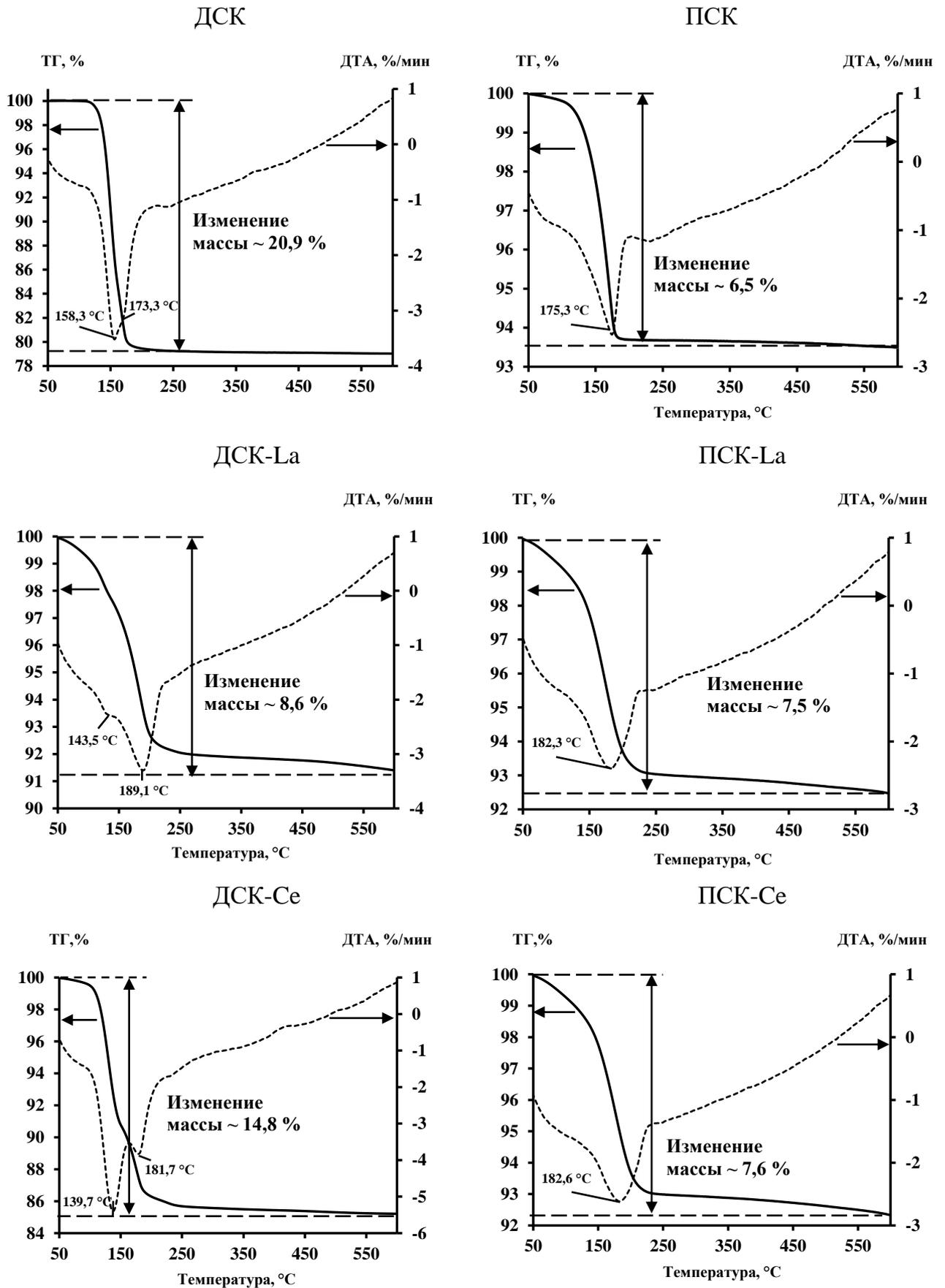


Рисунок 2.11 – Результаты ДТА исследуемых образцов сульфатов кальция

Поскольку концентрация РЗЭ в исследуемых системах выше, то четко видно образование фосфатных фаз лантаноидов. Наличие фазы бассанита в синтезируемых дигидратах сульфата кальция объясняется ингибирующим влиянием лантаноидов на гидратацию ПСК, который образуется на начальной стадии формирования кристаллов сульфата кальция в дигидратном режиме. Это подтверждается появлением характерных двойных дублетов  $3616\text{ см}^{-1}$ ,  $3546\text{ см}^{-1}$  для ДСК-La и  $3617$ ,  $3547\text{ см}^{-1}$  для ДСК-Ce, наблюдаемых на рисунке 2.12.

Наличие полосы  $837\text{ см}^{-1}$  для ДСК свидетельствует о внедрении ионов  $\text{HPO}_4^{2-}$  в кристаллическую решётку дигидрата при его кристаллизации с образованием твердого раствора  $\text{Ca}(\text{SO}_4\text{HPO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , а ее смещение до значений  $859\text{ см}^{-1}$   $862\text{ см}^{-1}$  для ДСК-La и ДСК-Ce о повышенной концентрации фосфатов. Такая же ситуация характерна для образцов полуводного гипса, где полоса  $836\text{ см}^{-1}$  для ПСК смещается до значений  $861\text{ см}^{-1}$   $862\text{ см}^{-1}$  для ПСК-La и ПСК-Ce.

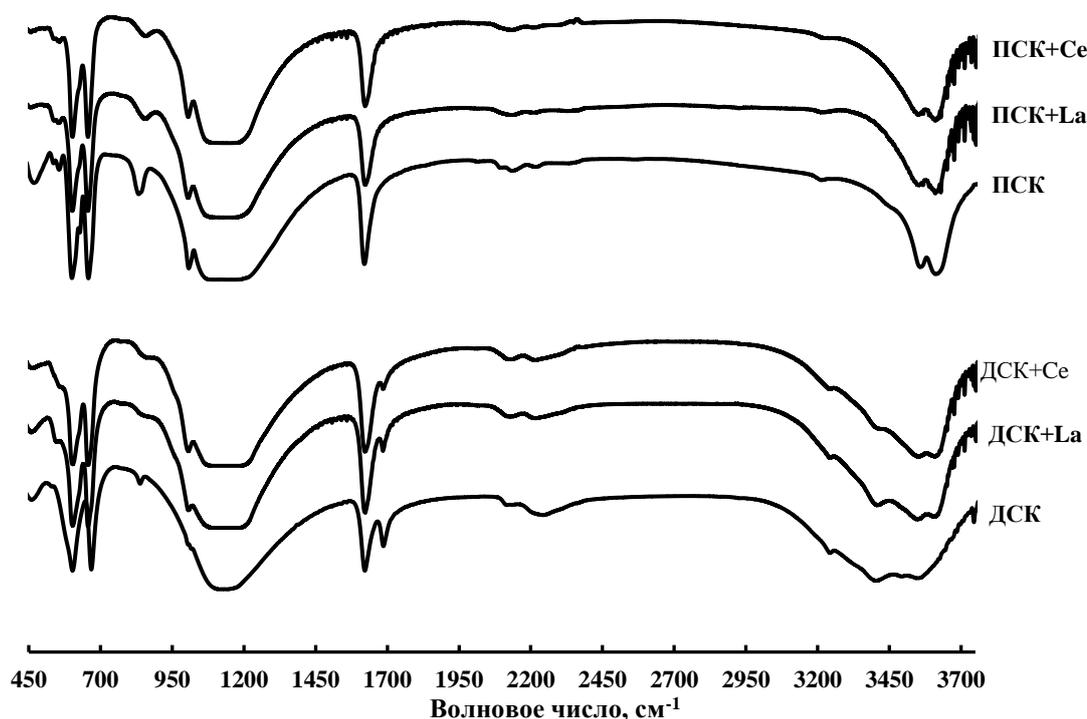
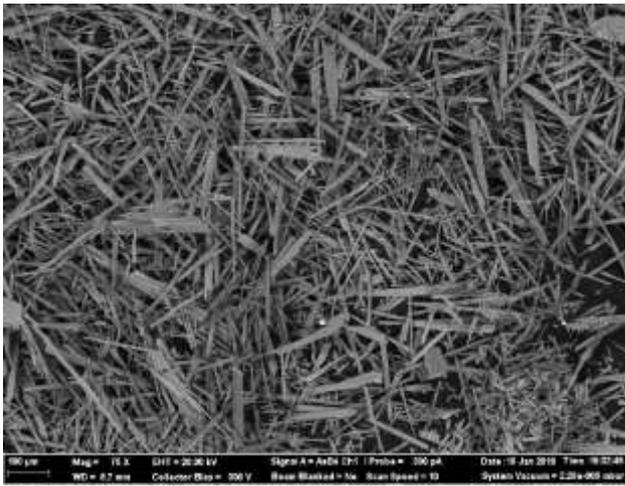


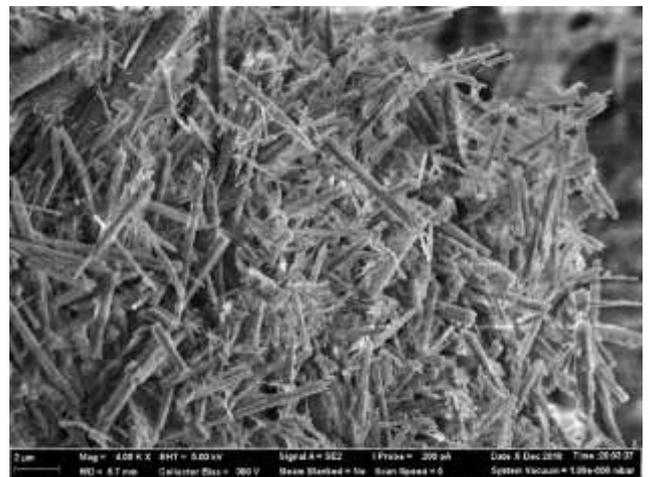
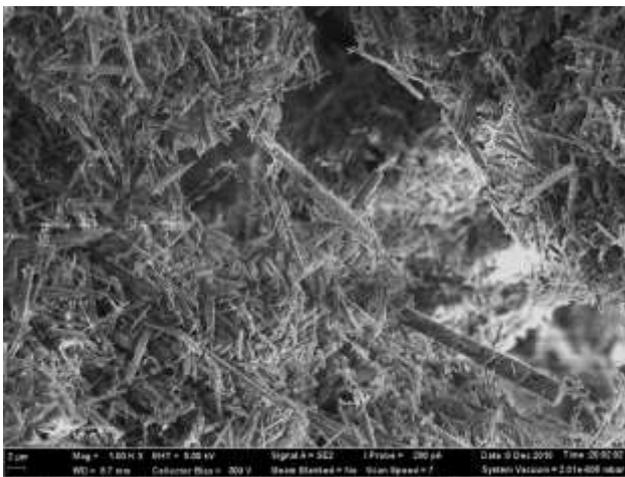
Рисунок 2.12 – ИК-спектры исследуемых образцов сульфатов кальция

На рисунках 2.13 и 2.14 приведены электронные изображения исследуемых образцов.

ДСК



ДСК-La



ДСК-Се

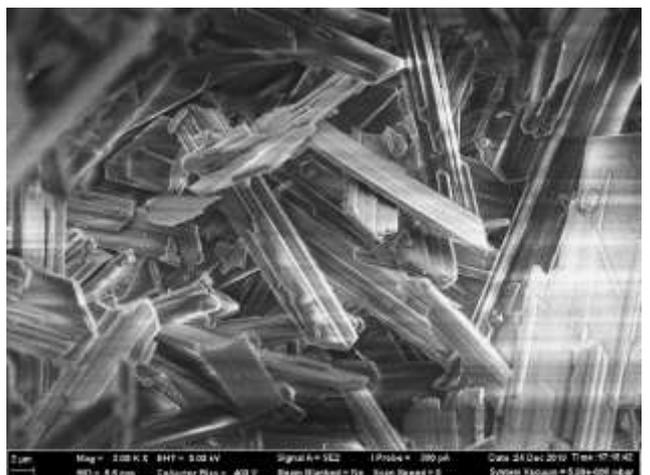
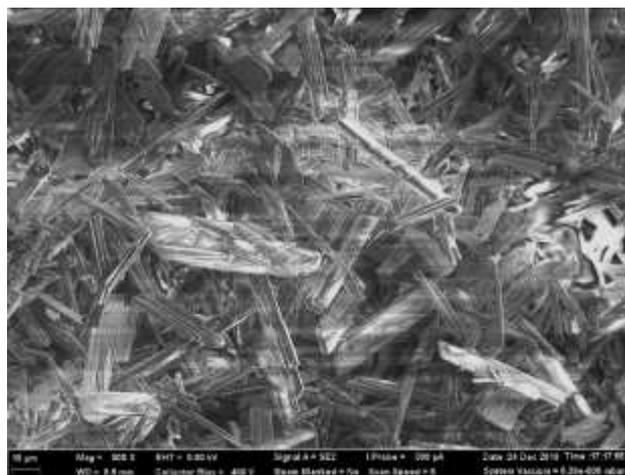
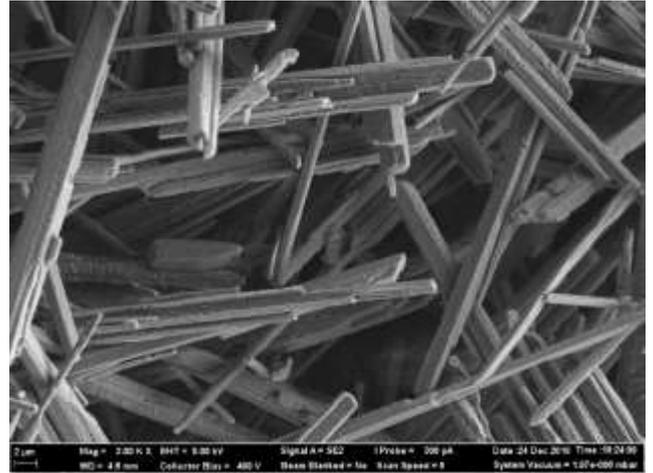
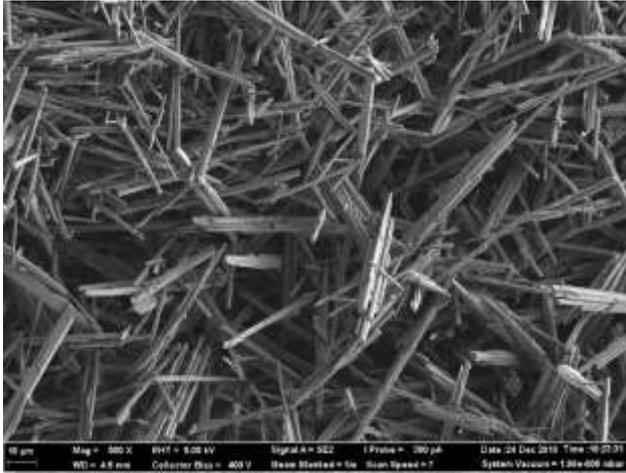
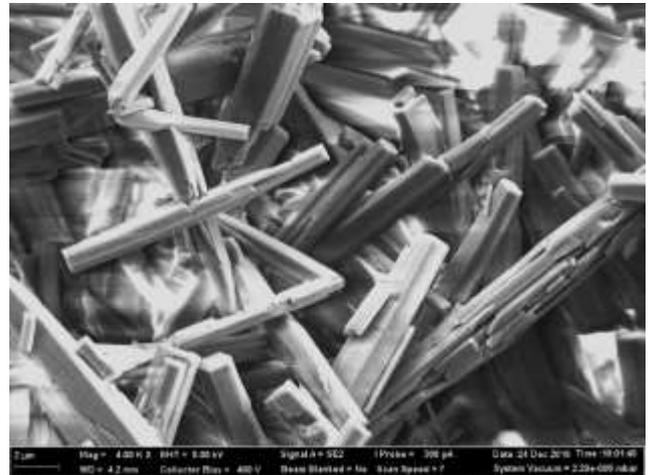
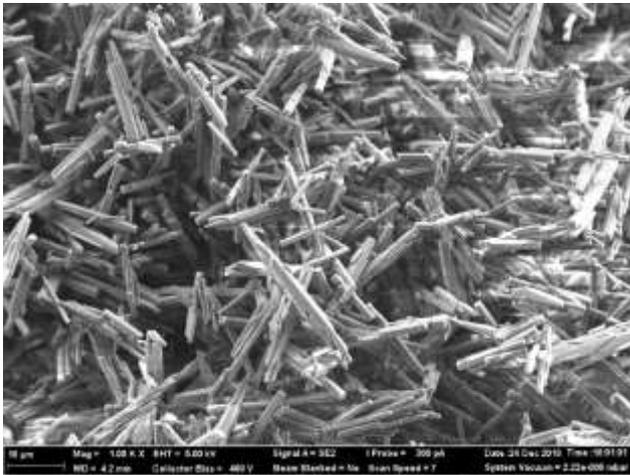


Рисунок 2.13 – СЭМ изображения изучаемых образцов ДСК, ДСК-La, ДСК-Се

## ПСК



## ПСК-La



## ПСК-Ce

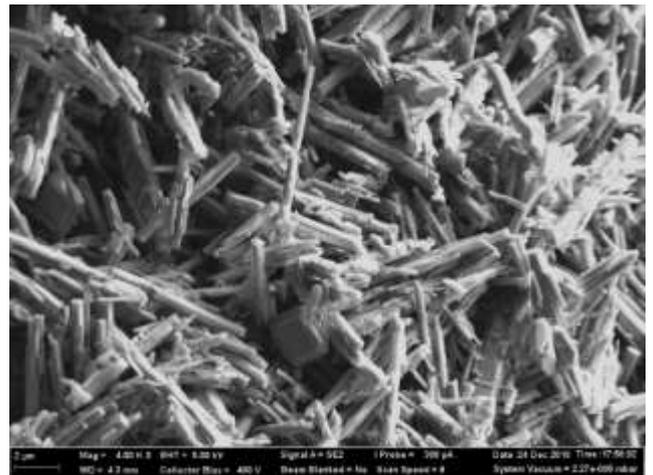
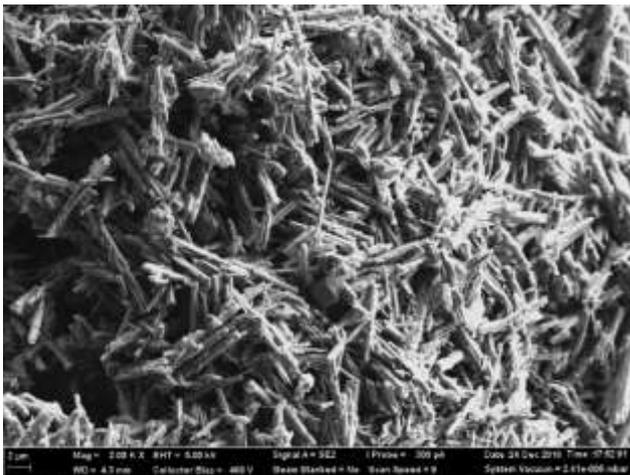


Рисунок 2.14 – СЭМ изображения изучаемых образцов ПСК, ПСК-La, ПСК-Ce

Микроскопические исследования синтезированных образцов сульфатов кальция показали, что они в основном состоят из кристаллов, имеющих вытянутую в одном направлении призматическую, игольчатую форму, что отличает их от образцов, полученных из технологических растворов промышленных для ФДГ-1 и ФПГ-1 и лабораторных для ФДГ-2 и ФПГ-2. Эти результаты согласуются с данными, что из растворов реактивной фосфорной кислоты сульфат кальция кристаллизуется в виде игольчатых кристаллов [91], а из технологических растворов получения ЭФК при определенных условиях кристаллизуется в виде более изометрических кристаллов или даже приблизительно изометрических сростков [92]. Вытянутая форма кристаллов также объясняется присутствием РЗЭ в системе, которые ограничивают рост кристаллов сульфата кальция в определенных направлениях.

На рисунках 2.15–2.20 приведены электронные изображения исследуемых образцов в режимах детекции вторичных электронов (визуализации морфологии поверхности), отраженных электронов (режим фазового контраста) и характеристического рентгеновского излучения (рентгеноспектральный микроанализ, РСМА).

В таблицах 2.11–2.16 приведен элементный состав точечных спектров, полученных методом рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) соответствующих образцов кристаллогидратов сульфата кальция.

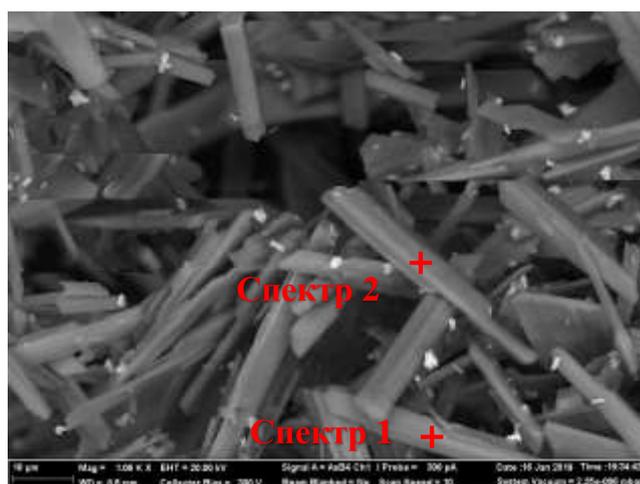


Рисунок 2.15 – СЭМ изображение ДСК и точечные спектры, полученные методом РСМА

Таблица 2.11 – Элементный состав ДСК, полученный в соответствующих точках методом РСМА

	Содержание, мас. %									
	O	S	P	K	Na	Ca	Sr	Ba	La	Ce
Спектр 1	46,52	17,45	-	-	0,61	9,04	21,07	-	-	-
Спектр 2	56,16	13,97	0,33	-	-	16,29	0,73	-	-	-

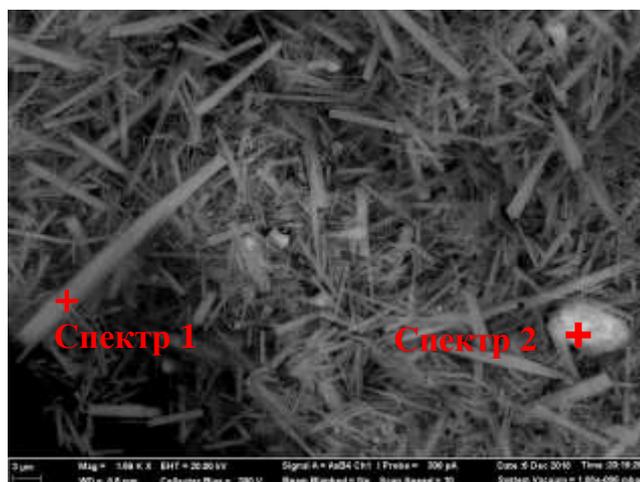


Рисунок 2.16 – СЭМ изображение ДСК-La и точечные спектры, полученные методом РСМА

Таблица 2.12 – Элементный состав ДСК-La, полученный в соответствующих точках методом РСМА

	Содержание, мас. %									
	O	S	P	K	Na	Ca	Sr	Ba	La	Ce
Спектр 1	59,64	14,27	5,22	-	0,33	13,40	2,43	-	4,18	-
Спектр 2	7,19	23,34	8,01	-	0,63	32,95	3,94	-	20,34	-

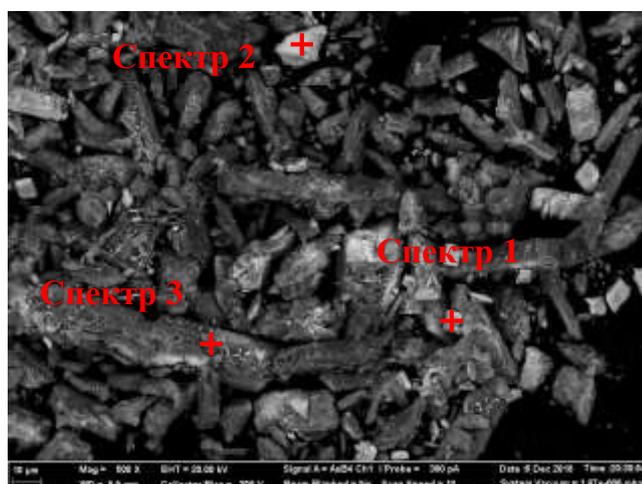


Рисунок 2.17 – СЭМ изображение ДСК-Ce и точечные спектры, полученные методом РСМА

Таблица 2.13 – Элементный состав ДСК-Се, полученный в соответствующих точках методом РСМА

	Содержание, мас. %									
	O	S	P	K	Na	Ca	Sr	Ba	La	Ce
Спектр 1	42,13	11,97	4,84	-	-	12,57	6,20	-	-	19,03
Спектр 2	15,11	11,20	6,84	-	-	8,22	12,40	-	-	39,5
Спектр 3	30,77	24,38	0,52		0,02	41,99	2,23	-	-	-

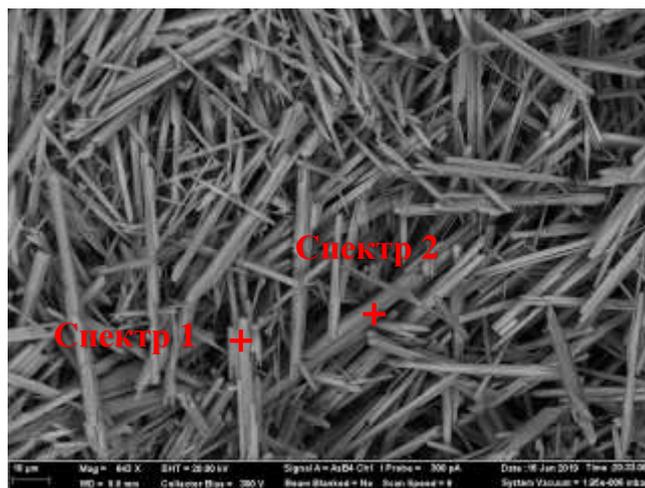


Рисунок 2.18 – СЭМ изображение ПСК и точечные спектры, полученные методом РСМА

Таблица 2.14 – Элементный состав ПСК, полученный в соответствующих точках методом РСМА

	Содержание, мас. %									
	O	S	P	K	Na	Ca	Sr	Ba	La	Ce
Спектр 1	30,53	24,60	1,88	-	-	34,78	2,21	-	-	-
Спектр 2	29,44	24,45	0,97	-	-	37,48	3,05	-	-	-

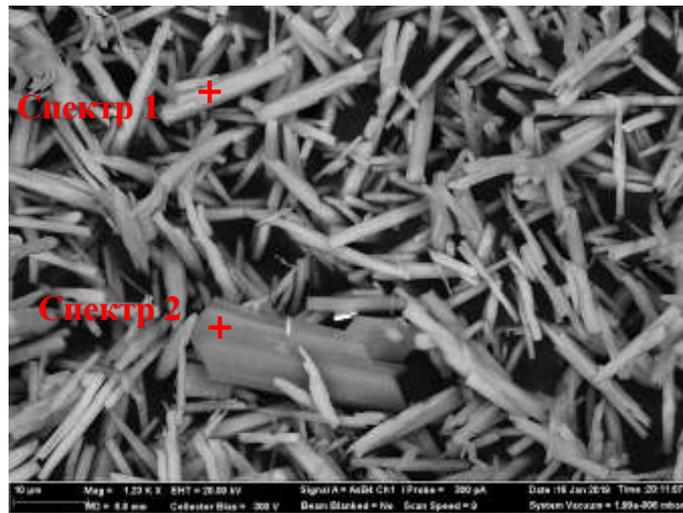


Рисунок 2.19 – СЭМ изображение ПСК-La и точечные спектры полученные методом РСМА

Таблица 2.15 – Элементный состав ПСК-La, полученный в соответствующих точках методом РСМА

	Содержание, мас. %									
	O	S	P	K	Na	Ca	Sr	Ba	La	Ce
Спектр 1	40,62	21,31	1,84	-	0,34	22,44	6,77	-	4,21	-
Спектр 2	57,84	17,32	0,64	-	-	20,22	1,51	-	0,78	-

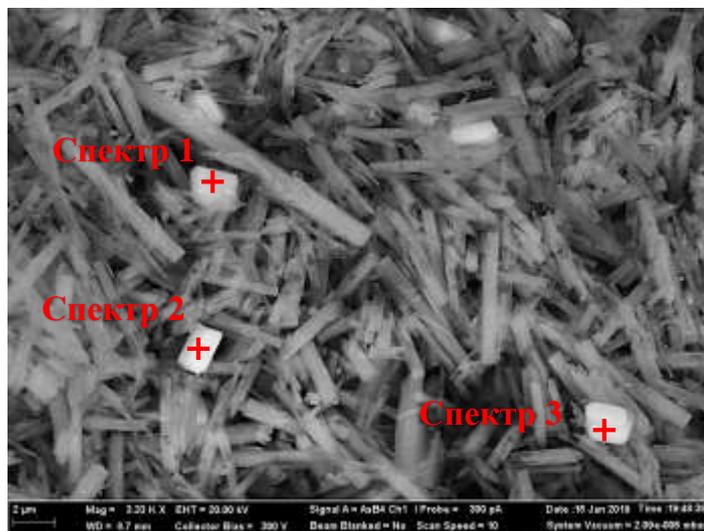


Рисунок 2.20 – СЭМ изображение ПСК-Ce и точечные спектры, полученные методом РСМА

Таблица 2.16 – Элементный состав ПСК-Ce, полученный в соответствующих точках методом РСМА

	Содержание, мас. %									
	O	S	P	K	Na	Ca	Sr	Ba	La	Ce
Спектр 1	51,98	17,62	2,08	-	0,54	19,29	3,64	-	-	3,47
Спектр 2	44,10	17,75	2,21	-	0,37	10,21	21,33	-	-	2,21
Спектр 3	43,93	17,18	2,49		0,37	11,13	20,39			2,52

По результатам проведённых микроскопических исследований можно заключить, что при формировании кристаллов двуводного сульфата кальция редкоземельные элементы не входят в его структуру, а образуют самостоятельные фазы предположительно в виде фосфатов, а также обогащают стронциевые фазы. Наличие отдельных фаз в полуводном сульфате кальция не наблюдается, за исключением ПСК-Ce. Редкоземельные элементы, по видимости, входят в структуру ПСК по различным механизмам. Появление отдельной стронциево-редкоземельной фазы (спектры 2 и 3 на рисунке 2.16) видимо связано как с повышенной концентрацией  $Ce^{3+}$  при синтезе ПСК-Ce, так и с отклонением от параметров проведения полугидратного режима.

Современный уровень развития электронной микроскопии представляет широкие возможности для изучения особенностей внутреннего строения частиц твердой фазы. Наблюдение протравленной поверхности образцов в зависимости от степени травления дает информацию о блочном строении частиц, внутренних границах раздела, линейных дефектах (дислокациях). Авторами [93] проведено исследование фосфогипса методом растровой электронной микроскопии и показано, что основная часть соединений РЗЭ содержится на торцевых гранях кристаллов. При количественном анализе по профилям вдоль и поперек различных граней шлифов кристаллов  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$  (в том числе после обработки фосфогипса азотной кислотой) установлено, что соединения РЗЭ в фосфогипсе распределены неоднородно – максимальное их количество наблюдается в поверхностном слое кристалла сульфата кальция. Однако методы избирательного травления применимы на крупных, хорошо сформированных кристаллах. Так в вышеуказанной работе размер исследуемого кристалла составлял 300X150 мкм. Для более мелких кристаллов, к тому же имеющих текстуру и микронеоднородности, методы химического или механического снятия слоев дают концентрацию исследуемого компонента по профилю с большой погрешностью. В этих случаях применяется СВЧ-распыление атомов поверхности атомами аргона, оже-спектроскопию и масс-спектроскопию вторичных ионов [94, 95].

Перечисленные методы позволяют снимать ультратонкие слои твердой фазы. Недостатком первых двух методов является их низкая чувствительность ( $10^{-2}$  атом. %) и небольшая глубина проникновения. Для получения профилей распределения изучаемого компонента в твердой фазе по всей глубине более всего подходит масс-спектрометрия вторичных ионов с чувствительностью до  $10^{-7}$ – $10^{-5}$  атом. %.

## 2.4 Исследование послойного распределения РЗЭ в кристаллах сульфата кальция методом ВИМС

Проведенное, согласно методике, описанной в разделе 2.1, изучение распределения примесей в (La, Ce, Sr, Na) по глубине в кристаллах ПСК-La и ПСК-Ce показало, что все они распределены равномерно.

Концентрационные профили указанных примесей по глубине кристаллов ПСК, относительно кальция, как источника сигнала максимальной интенсивности на спектре в положительных ионах, приведены на рисунке 2.21.

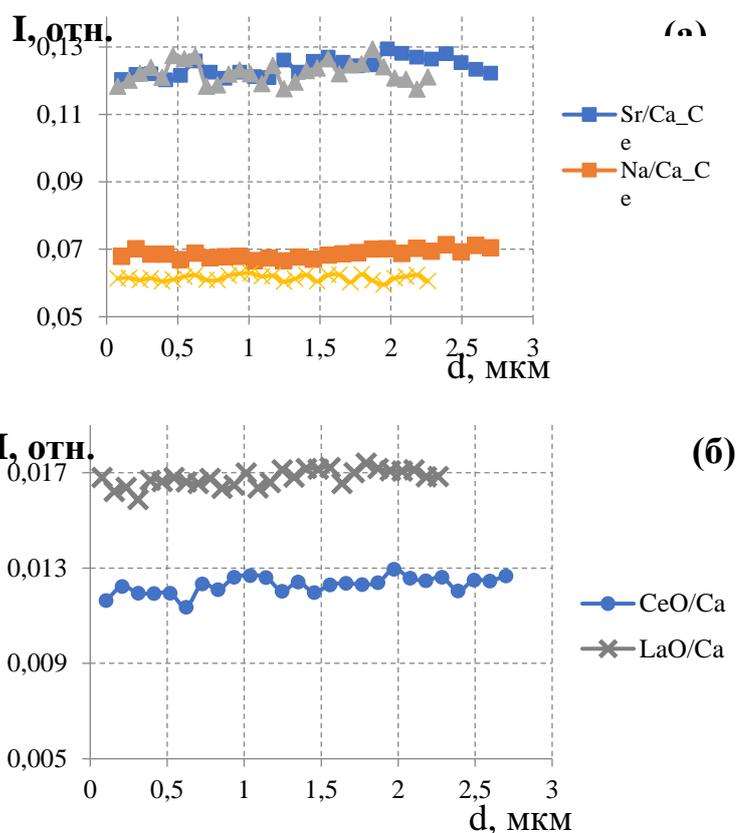


Рисунок 2.21 – Профили относительных концентраций Sr и Na (а), и  $Ce^{3+}$  и  $La^{3+}$ , в виде оксидов (б), по глубине кристаллов ПСК-La (Ca\_La) и ПСК-Ce (Ca\_Ce), нормированные на интенсивность ионов кальция

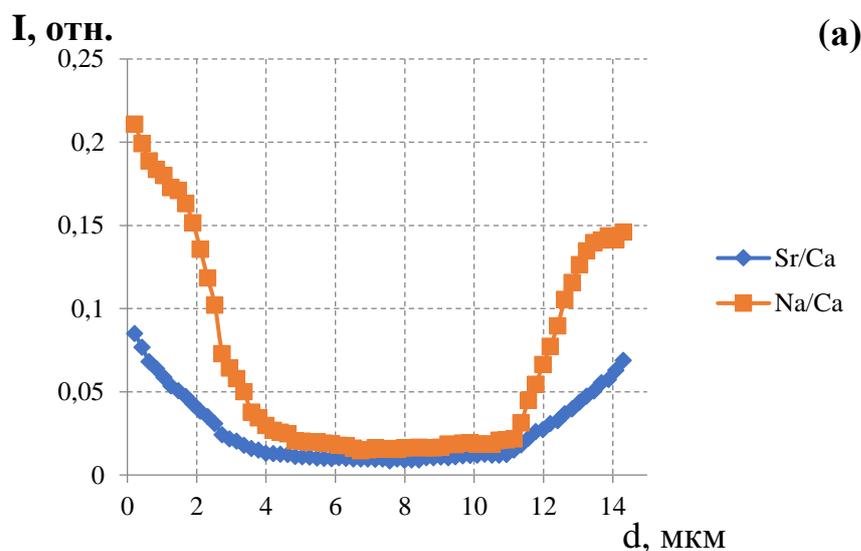
В таблице 2.17 приведены атомные концентрации образцов ПСК-La и ПСК-Ce для Спектра 1 рисунка 2.19 и Спектра 1 рисунка 2.20. Учитывая, что соотношение атомных концентраций La/Na на спектре 1 (рис. 2.19) и Ce/Na на спектре 1 (рис. 2.20) близко к единице, результаты, представленные на рисунке 2.21, подтверждают вывод о гетеровалентном замещении кальция ионами РЗЭ и щелочного металла при кристаллизации ПСК.

Таблица 2.17 – Результаты количественного элементного анализа кристаллов ПСК методом РСМА, %

	O	Na	P	S	Ca	Sr	Ce	La
Спектр 1 рисунка 2.19	69,57	<b>0,14</b>	0,6	14,09	14,33	1,15	---	<b>0,12</b>
Спектр 1 рисунка 2.20	72,88	<b>0,53</b>	1,5	12,31	10,8	1,42	<b>0,55</b>	---

В отличие от кристаллов ПСК, в кристаллах ДСК изучаемые примеси распределены существенно неоднородно. Было исследовано несколько отдельно лежащих кристаллов ДСК-Ce и ДСК-La и установлено, что характер распределения примесей в них одинаков. В дальнейшем результаты будут иллюстрироваться на примере наиболее качественно измеренного кристалла с наилучшим расположением и пространственным разрешением.

Профили примесных металлов, относительно кальция для кристаллов ДСК, приведены на рисунке 2.22.



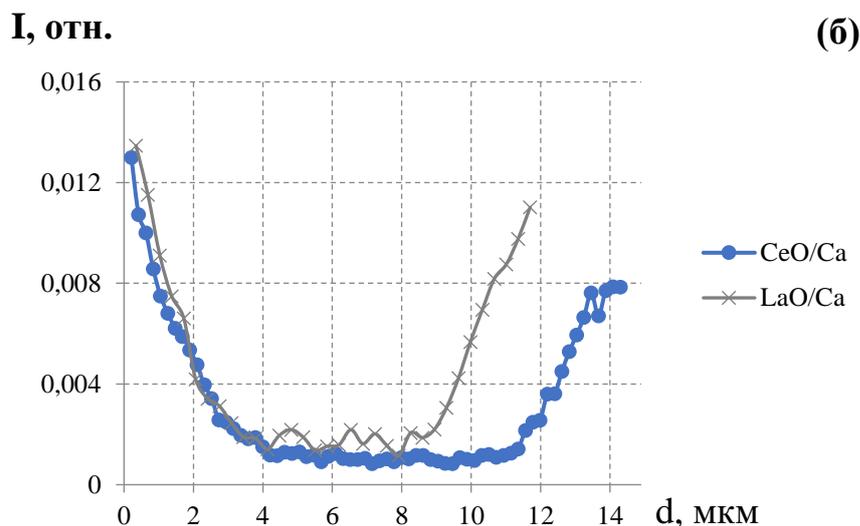


Рисунок 2.22 – Профили относительных концентраций Sr и Na по глубине кристалла ДСК-Се (а), и  $\text{Ce}^{3+}$  и  $\text{La}^{3+}$ , в виде оксидов (б), по глубине кристаллов ДСК-Се и ДСК-La, нормированные на интенсивность ионов кальция

По данным рисунка 2.22 видно, что РЗЭ в целом повторяют поведение натрия и стронция. В объеме кристалла концентрации примесей на порядок меньше концентраций у поверхности. Необходимо учитывать, что концентрации на полувысоте кристалла получаются суммированием интенсивностей сигналов масс-спектра по всему измеряемому слою в горизонтальной плоскости X-Y (см. рис.2.1). В эту сумму входят также приповерхностные области кристалла с высокой концентрацией примеси. Поэтому истинные концентрации в объеме кристаллов ДСК будут меньше тех, которые приведены на рисунке 2.22.

Трехмерная модель ионов кальция, а значит и общий вид измеренной методом ВИМС области кристалла, показан на рисунке 2.23. Схематично изображен весь исходный кристалл, лежащий на подложке в плоскости X-Y, а также система координат.

На рисунке 2.24 изображены 3д-модели распределения стронция и натрия в кристаллах ДСК, ориентированные близко к плоскости Y-Z. Видно, что и Sr, и Na концентрируются вблизи поверхности кристалла ДСК, и отсутствуют в объеме.

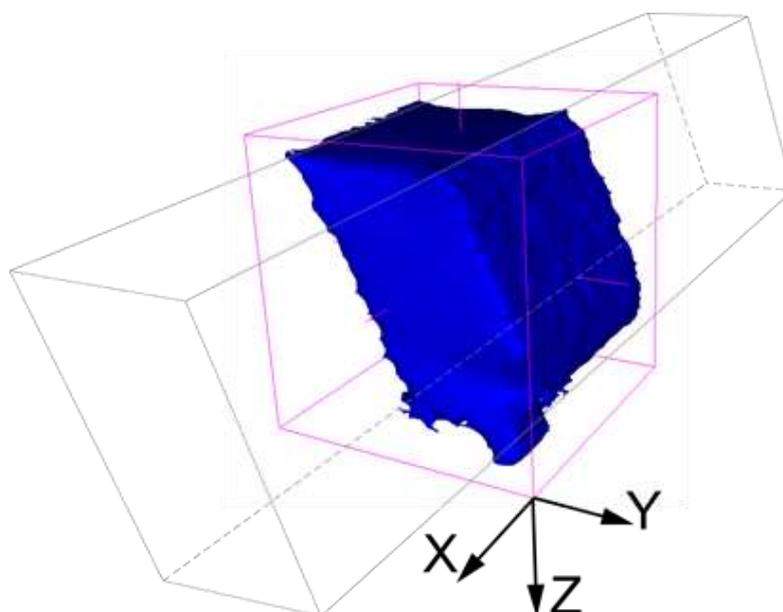


Рисунок 2.23 – Трехмерная модель распределения ионов кальция в кристалле ДСК-Се

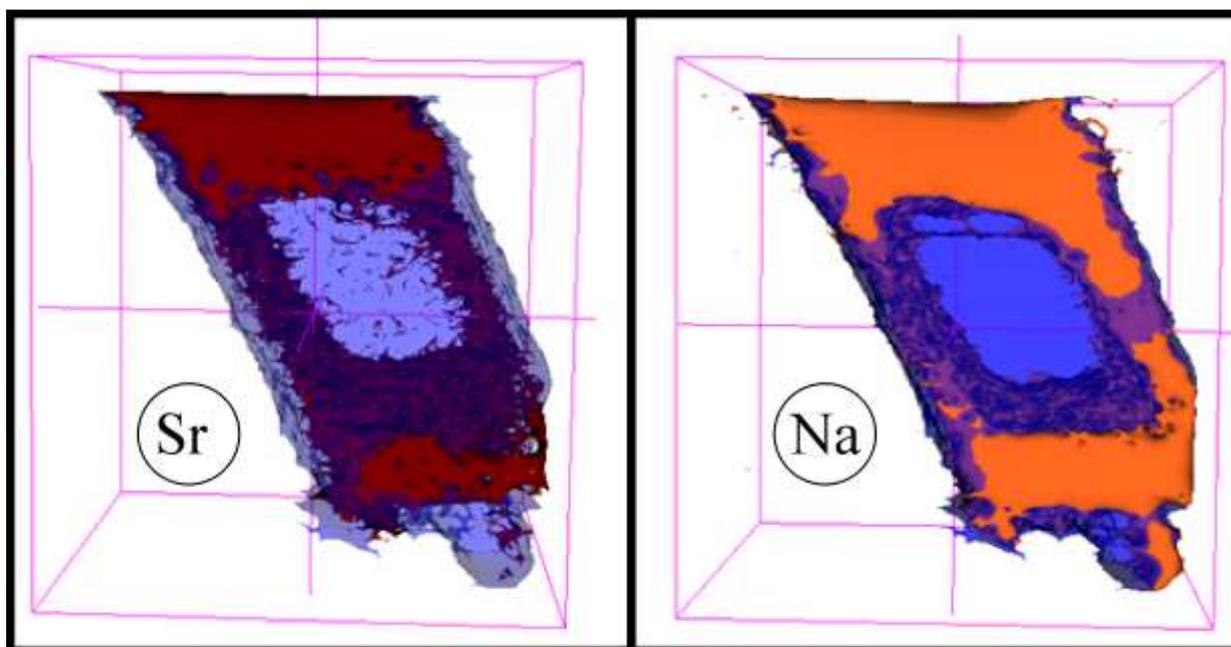


Рисунок 2.24 – 3д-модели распределения Sr (слева) и Na (справа) в объеме кристалла ДСК-Се, на фоне кальция (показан прозрачным синим цветом)

Полученные с помощью ВИМС результаты согласуются с ранее полученными РСМА результатами и наглядно подтверждают выводы о том, что кристаллическая структура полугидрата сульфата кальция и условия его формирования при получении ЭФК позволяют реализовывать механизм изоморфного замещения, в том числе с образованием в его структуре твердых растворов замещения различного типа на основе

РЗЭ и стронция. В свою очередь при кристаллизации двуводного фосфогипса данные примеси в основном концентрируются на его поверхности.

Представляется важным провести критический анализ исследований, посвященных выяснению механизмов вхождения изучаемых примесей в структуру ПСК и ДСК, поскольку, как было отмечено в главе 1, понимание нахождения конечных форм состояния РЗЭ как в «свежем» фосфогипсе так и в его «лежалых» образцах будет определять технологические подходы к их выделению и возможный предел извлечения.

Одной из определяющих возможностей захвата твердой фазой (ПСК или ДСК) ионов РЗЭ является близость ионных радиусов  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Ln}^{3+}$  [96]. Изучение формы нахождения в структуре ДСК ионов РЗЭ изложена как в работах, упомянутых ранее [22], так и в большом количестве других работ [97–99].

Некоторое количество фосфата может входить в твердый раствор с гипсом при замещении  $\text{HPO}_4^{2-}$  на  $\text{SO}_4^{2-}$ , так как оба кристалла имеют одинаковые параметры кристаллической решетки и относятся к одной пространственной группе, что предполагает образование смешанных кристаллов (твердых растворов), описываемых как  $\text{Ca}(\text{SO}_4)_{1-x}(\text{HPO}_4)_x \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $x=0\div 0,5$  [97]. Это позволяет в случае кристаллизации ДСК из фосфорнокислых растворов реализовывать изоморфное замещение по реакции  $\text{Ca}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$  на  $\text{Ln}^{3+} + \text{PO}_4^{2-}$ . Установлено, что такое замещение реализуется в минерале черчите  $[\text{Y}_{(1-x)}(\text{Gd}, \text{Dy}, \text{Er})_x]\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , который также изоморфен гипсу [98].

При рассмотрении случаев образования осадка  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  из системы  $\text{Ln}_2\text{O}_3$ - $\text{CaO}$ - $\text{P}_2\text{O}_5$ - $\text{SO}_3$ - $\text{H}_2\text{O}$  установлено, что трехвалентные лантаноиды на начальном этапе формирования твердой фазы входят в нее по механизму внутренней адсорбции. При совершенствовании осадка, сопровождающемся переходом первоначально образовавшейся фазы  $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$  в фазу  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , около 80 % РЗЭ из твердой фазы «выбрасывается» в раствор, оставшаяся же часть РЗЭ сокристаллизуется с гипсом с образованием твердых растворов фосфатов лантаноидов с изоморфным замещением ионов кальция по схеме:  $\text{Ca}^{2+} + \gamma^+ \rightarrow \text{Ln}^{3+}$  [100] или  $\gamma^+ + 2\text{Ln}^{3+} \rightarrow 3\text{Ca}^{2+}$  [101].

Авторы работы [102] полагали, что фосфатные примеси РЗЭ могут захватываться при кристаллизации путем окклюзии маточного раствора и находиться в кристаллах сульфата кальция в растворенном виде.

При кристаллизации сульфата кальция, РЗЭ могут переходить в осадок в виде самостоятельных фаз гидратированных фосфатов, поскольку отличие структурных

кристаллографических свойств гипса (моноклинная сингония) и образующихся гидратированных фосфатов (тетрагональная сингония) затрудняет изоморфное вхождение лантаноидов в структуру сульфата кальция [28, 103]. С использованием комплексного термогравиметрического анализа соединений, синтезированных из системы  $\text{LaPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , обосновано наличие в осадке гидратированных фосфатов, содержащих 0,5–2 моль молекул воды [93]. Это позволило авторам сделать противоположный вывод о том, что в процессе производства экстракционной фосфорной кислоты в дигидратном режиме редкоземельные элементы не входят непосредственно в структуру дигидрата сульфата кальция в виде изоморфной примеси.

Присутствие в пульпе выщелачивания апатита щелочных и щелочноземельных металлов ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ) может приводить как к осаждению двойных сульфатов РЗЭ и щелочных металлов, где кристаллы фосфогипса могут выступать в качестве изоструктурной подложки, так и к образованию двойных сульфатов или твердых растворов замещения с щелочноземельными металлами где щелочные металлы играют стабилизирующую роль.

В работах [104–106] установлено, что степень соосаждения РЗЭ с сульфатами щелочноземельных металлов увеличивается в присутствии щелочного металла, находящегося на диагональном направлении в периодической системе Д.И. Менделеева по отношению к элементу-соосаждителю. Соосаждение РЗЭ с сульфатом кальция в присутствии ионов  $\text{Na}^+$  идет эффективно лишь при температурах выше  $85^\circ\text{C}$ , что указывает на изоморфизм в этой системе с кристаллической формой полугидрата сульфата кальция [107]. Возможность компенсационного захвата  $\text{Na}^+$  объясняется кристаллической структурой модификаций сульфата кальция и механизмом включения его в междоузлие. Так, для ДСК размер слоев воды составляет около 0,2 нм [108]. При размере иона натрия около 0,116 нм, он может быть расположен в слоях воды сульфата кальция, а его гидрофильность способствует большей стабилизации в слое воды, чем при соседстве с сульфат ионами. Модификация полугидрата сульфата кальция еще более благоприятна для размещения примесных ионов в междоузлиях из-за наличия в кристаллической решётке каналов диаметром 0,3 нм. Установлено, что поглощение примесных ионов, в том числе ионов  $\text{Na}^+$  полугидратом, формирующемся в морской воде, более чем в 25 раз выше, чем в гипсе или ангидрите [109].

При исследовании кристаллизации ПСК отмечено частичное изоморфное вхождение РЗЭ в структуру полугидрата сульфата кальция. Редкоземельные элементы в присутствии  $\text{Na}^+$  и  $\text{PO}_4^{3-}$  одновременно и в равной степени входят в структуру полугидрата сульфата кальция в виде  $\text{NaCe}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CePO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$  при сохранении мольного отношения=1:1, т.е. данную систему можно рассматривать как бинарную систему  $[\text{NaCe}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{CePO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}] - \text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$  [110].

В работе [111], исследованы структурные особенности образцов фосфодигидратов и фосфополугидратов сульфата кальция, полученных при сернокислотном разложении 23 видов фосфатного сырья, содержащих примеси РЗЭ и Sr. Рентгенофазовый анализ осадков 23 видов ДСК и ПСК и рассчитанные параметры элементарных ячеек позволили заключить следующее:

1) примеси РЗЭ незначительно влияют на структуру кристаллов ДСК, так как они не входят в его кристаллическую структуру и не образуют с ним твердых растворов. Параметры элементарных ячеек 23 видов фосфогипсов, образующихся в дигидратном режиме получения ЭФК, очень близки, что обусловлено практически одинаковым по количеству захватом  $\text{HPO}_4^{2-}$  в структуру  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  с образованием твердого раствора;

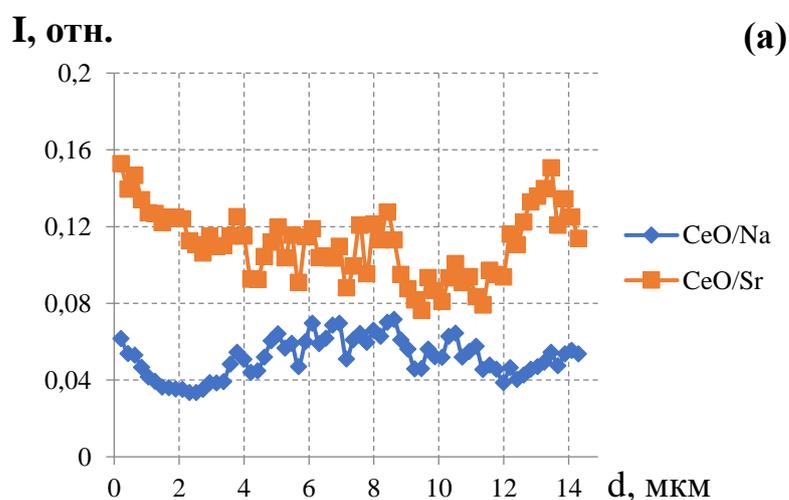
2) наибольшее влияние на изменение структурных характеристик ПСК оказывают примеси лантаноидов и стронция изоморфно включенные в структуру хибинского апатита. В процессе сернокислотного разложения апатита РЗЭ имеют возможность постоянно принимать участие в формировании кристаллов  $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ .

В связи с развитием прецизионных физических методов анализа в минералогии авторы [112, 113] более детально изучили и выявили минеральные рудообразования в свежих и лежалых образцах фосфогипса. Методом электрозондового микроанализа аншлифов «лежалого», частично перекристаллизовавшегося в дигидрат полугидрата сульфата кальция были выявлены самостоятельные стронциевые фазы, обогащенные РЗЭ и Ba [112]. Повышенное содержание РЗЭ и  $\text{P}_2\text{O}_5$  в некоторых зарегистрированных продуктах при незначительном содержании в них щелочных металлов, по мнению авторов, свидетельствует о нахождении РЗЭ в форме фосфатов. Исследование образцов фосфогипса («свежего», «лежалого») методом сканирующей электронной микроскопии позволило выявить новые, совершенно уникальные по мнению авторов, минеральные составы [113]. В «свежем» фосфогипсе наблюдали кристаллические фазы

стронцийсодержащего гипса ( $Sr \sim 1,3-4,7 \%$ ) и коллоидные выделения, обогащенные РЗЭ ( $Sr \sim 18-20 \%$ ;  $Ce \sim 1,5-2,4 \%$ ). В «лежалом» фосфогипсе были выявлены видоизмененные минеральные фазы – техногенный редкоземельный целестин с содержанием стронция от 23,3 до 35,6 %, церия – 1,1–2,8 %, лантана – 1,71–1,78 %, неодима до 1,42 % и редкометалльный фосфат-силикатный гель с содержанием фосфора 9,3–16,2 %, стронция до 12,2 % и РЗЭ (La, Ce, Nd...) до 22 %.

Поведение Sr при формировании фаз ДСК и ПСК носит противоположный характер. В процессе разложения апатитового концентрата в дигидратном режиме стронций кристаллизуется в виде  $SrSO_4$ , растворимость которого в воде составляет  $0,114 \text{ г/дм}^3$  при  $32 \text{ }^\circ\text{C}$ , т.е. примерно в 20 раз меньше растворимости гипса [114]. Образование двойных солей щелочноземельных металлов типа  $M_1M_2(SO_4)_2$  отмечено не было [115]. Различие в кристаллических структурах сульфата стронция (ромбическая) и гидратированных форм сульфата кальция (ДСК – моноклинная, ПСК – тригональная) [116, 117] должно затруднять возможность изоморфного замещения кальция стронцием и позволяет предположить, что значительная часть стронция будет кристаллизоваться в виде самостоятельной фазы.

Вместе с тем работах [118-121] отмечена возможность образования твердых растворов  $SrSO_4$  в структуре ПСК, что увеличивает стабильность полугидрата сульфата кальция в 2–4 раза. Для подтверждения результатов исследований, изложенных в критическом анализе, на рисунке 2.25 представлены отношения концентраций оксида церия (на примере образца ДСК-Ce) к ионам  $Na^+$  и  $Sr^{2+}$ , а также  $Na^+$  к  $Sr^{2+}$  по глубине кристалла. Для сравнения приведены данные отношения  $Na/Sr$  для образца ПСК-Ce.



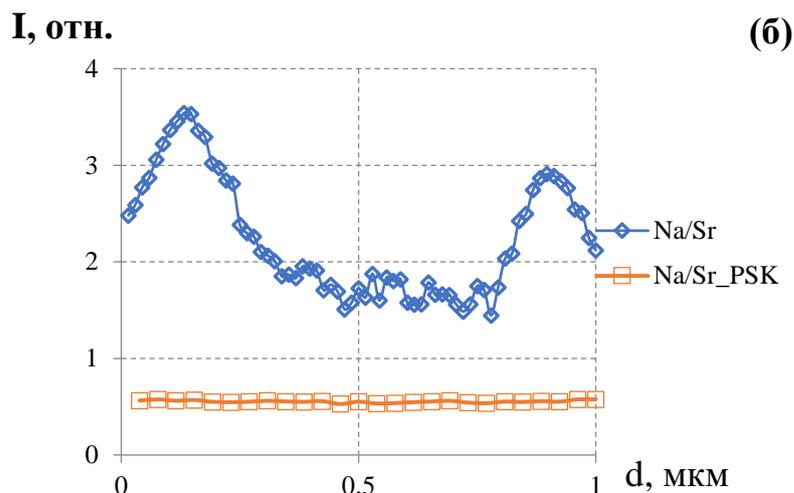


Рисунок 2.25 – Профили относительных концентраций CeO к  $\text{Na}^+$  и  $\text{Sr}^{2+}$  по глубине кристалла ДСК-Ce (а) и сравнение зависимостей отношения Na к Sr по глубине для образцов ДСК-Ce и ПСК-Ce (б)

Из приведенных на рисунке 2.25 (а) соотношений видно, что для образца ДСК-Ce церий повторяет как распределение натрия, являющегося зарядово компенсирующей примесью при их совместном нахождении в позициях кальция, так и стронция, который изоморфно замещает кальций. Вместе с тем относительные концентрации  $\text{Na}^+/\text{Sr}^{2+}$  на рисунке 2.25 (б) имеют ярко выраженные особенности в приповерхностном слое кристаллов ДСК и отношение этих элементов в разы отличается от кристаллов ПСК, что может говорить об изменении механизма захвата РЗЭ дигидратом сульфата кальция.

Как сообщалось выше, РЗЭ в ДСК распределены неоднородно. В глубине кристалла ДСК, наиболее вероятен механизм изоморфного замещения кальция по реакции  $\gamma^+ + 2\text{Ln}^{3+} \rightarrow 3\text{Ca}^{2+}$  с образованием катионной вакансии. Такой механизм не является преобладающим, а максимальное количество РЗЭ наблюдается в поверхностном слое кристалла сульфата кальция за счет поверхностной адсорбции [14, 120, 121]. Однако увеличение концентрации натрия в приповерхностной области кристаллов ДСК позволяет предположить о преобладании механизма гетеровалентного замещения  $\text{Na}^+ + \text{Ln}^{3+} \rightarrow 2\text{Ca}^{2+}$ , характерного для ПСК.

На рисунке 2.26 приведены интенсивности ионов  $\text{H}^+$  относительно суммарной интенсивности металлов для кристаллов ДСК и ПСК.

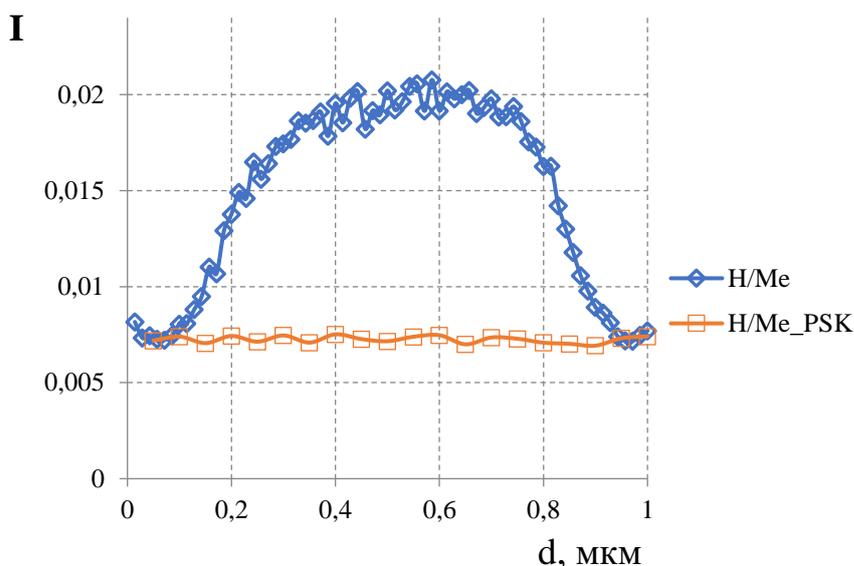


Рисунок 2.26 – Зависимость отношения концентрации  $H^+$  к суммарной интенсивности металлов по глубине образцов ДСК-Се и ПСК-Се

Для кристаллов ДСК наблюдается неравномерное распределение водорода по глубине, в то время как для кристаллов ПСК распределение водорода можно считать равномерным. Концентрация водорода в объеме и на поверхности кристаллов ДСК отличается примерно в 2,8 раза. С учетом того, что в интенсивность сигнала на полувысоте кристалла вносят вклад приповерхностные области, а также, что водород с поверхности образца уходит в составе других вторичных ионов, можно считать, что соотношение близко к теоретической оценке 4 для ДСК/ПСК.

На поверхности кристаллов ДСК водорода, а соответственно и воды, заметно меньше, чем в объеме. Как видно из рисунка 2.26 интенсивности ионов водорода близки для ДСК и ПСК. Можно заключить, что при синтезе кристаллов ДСК на их поверхности сформировалась кристаллическая фаза ПСК, что и послужило причиной роста концентрации натрия за счет захвата этой фазой РЗЭ по механизму гетеровалентного замещения. Трехмерные модели водорода на фоне металлов примеси для кристалла ДСК-Се показаны на рисунке 2.27 и качественно подтверждают обеднение по воде у поверхности кристаллов ДСК.

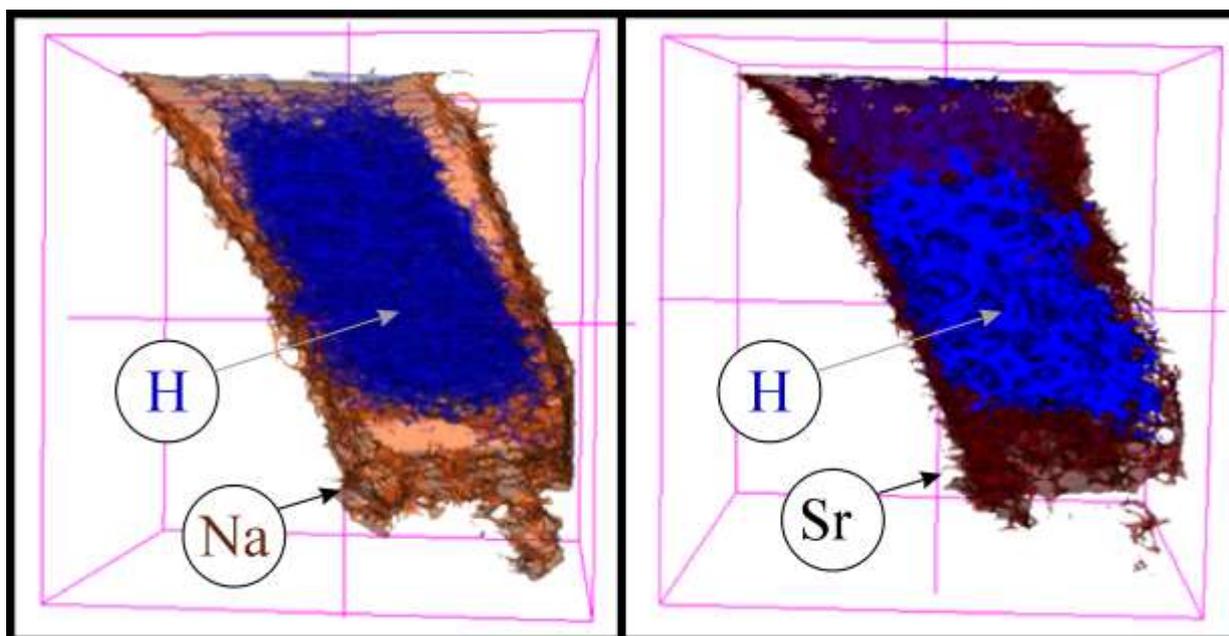


Рисунок – 2.27 Совмещенные 3д модели водорода и натрия (слева), водорода и стронция (справа) в кристалле ДСК+Се

При построении профилей элементов по глубине кристалла сульфата кальция производится суммирование интенсивностей масс по всей площади среза в плоскости X-Y (см. рисунок 2.1). В случае кристаллов ДСК с неоднородным распределением примесей концентрации на профиле по глубине в центре кристалла будут завышены, поскольку свой вклад будут давать области по бокам среза, лежащие вблизи поверхности с высоким содержанием примесных элементов. Поэтому истинные концентрации элементов в объеме кристалла должны быть гораздо меньше, чем на графиках профилей по глубине (см. рисунок 2.21). Проверить это утверждение можно если изучить слой на середине высоты кристалла  $d \sim (0,4-0,6)$  и рассмотреть распределение элементов в нём. Для увеличения интенсивностей и более наглядной картинке рассмотрим достаточно объемный слой на полувывоте кристалла ДСК-Се. Из рисунка 2.28 видно обеднение по водороду вблизи поверхности кристалла, т.е. водород находится преимущественно в центре образца. Согласно результатам рентгенофазового анализа (см. таблицу 2.10) в кристаллах гипса, полученных по дигитратной схеме, в среднем около 25 % материала находится в ПСК фазе. Полученные методом ВИМС результаты не только хорошо согласуются с этими данными, но и показывают, что фаза ПСК в основном образуется не в виде отдельных кристаллов, а нарастает на поверхности кристаллов гипса с фазой ДСК и этот переход довольно плавный.

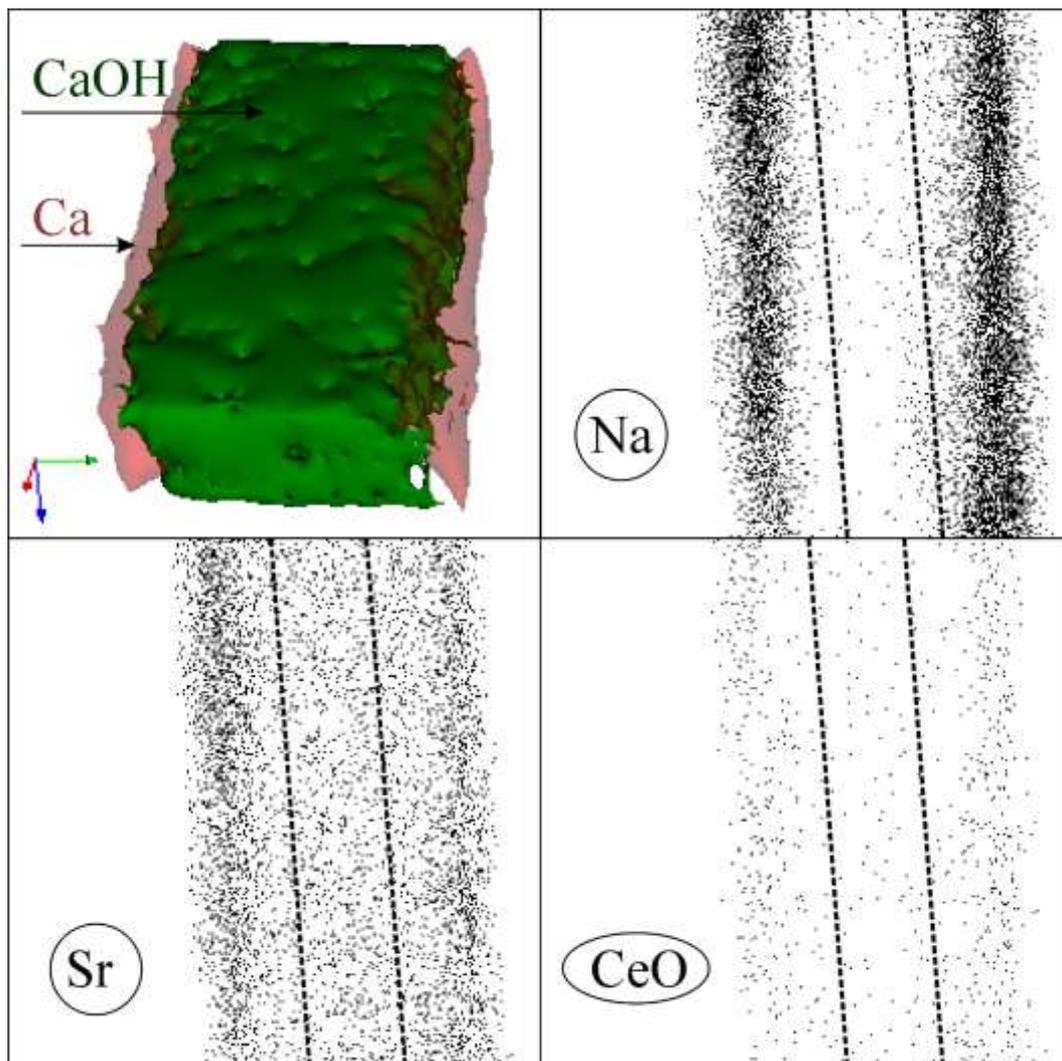


Рисунок 2.28 – Интенсивности ионов на полувысоте кристалла, вид сверху:  
 – сверху слева приведены 3д-модели ионов Ca (прозрачный, красный) и CaOH (зеленый); – пунктирными линиями отмечена внутренняя область слоя, в которой проводился расчет истинных объемных концентраций элементов

Численно концентрацию элементов в объеме кристалла ДСК можно оценить путем подсчета черных пикселей на рисунке 2.28 по следующей методике. Общее число пикселей на картинке для данного иона соответствует его средней концентрации на рисунке 2.22 в диапазоне 6–9 мкм, т.е. (0,4–0,6) высоты кристалла при измерении профилей по глубине. Учитывая, что в режиме «depth profiling» интенсивность элемента суммируется по всей измеряемой площади, посчитав число пикселей во внутренней области и используя пропорцию, можно получить истинную объемную интенсивность элемента. Перевести интенсивности элементов, полученные методом ВИМС,

в абсолютную атомную концентрацию элемента в кристалле можно, используя таблицу 2.17 и интенсивности элементов для кристаллов ПСК, поскольку для них элементы распределены равномерно.

Интенсивность сигнала стронция в объеме довольно высока, хотя у поверхности его находится еще больше. Интенсивность концентрации Sr/Ca составляет порядка 0,007, что адекватно примерно 5 % от подобной интенсивности для кристаллов ПСК (рисунок 2.25). Если воспользоваться данными таблицы 2.13, то оценка численной концентрации стронция составит 0,077 % at в фазе ДСК. Натрий ярко выражено расположен на поверхности кристалла и практически отсутствует в ДСК-фазе, т.е. в объеме кристалла ДСК. Концентрация оксида церия в объеме кристалла ниже по сравнению с приповерхностным слоем. Численные оценки абсолютных концентраций по процедуре, описанной выше, дают величины 0.011 % at для Na и 0.022 % at для Ce. Это указывает на то, что в ДСК доминирующим является не механизм гетеровалентного замещения в виде  $\text{Na}^+ + \text{Ce}^{3+} \leftrightarrow 2 \cdot \text{Ca}^{2+}$ , а механизм внедрения РЗЭ с образованием вакансий в катионной подрешетке:  $2 \cdot \text{Ce}^{3+} + V_{\text{Ca}} \leftrightarrow 3 \cdot \text{Ca}^{2+}$ .

На профилях по глубине (см. рисунок 2.22) можно заметить, что на поверхности кристалла концентрация натрия больше в 2,5 раза, а стронция меньше в 2 раза соответствующих концентраций в ПСК. Концентрация РЗЭ на поверхности ДСК примерно равна концентрации РЗЭ для ПСК. Для механизма гетеровалентного замещения РЗЭ потребуется только часть атомов натрия, а остальные атомы должны внедряться в кристалл по другому механизму, возможно, с образованием междоузельных катионов. Ионный радиус натрия меньше, чем кальция, РЗЭ и стронция. Вполне вероятно, что повышенная концентрация дефектов (натрия) препятствует изоморфному замещению стронция, ионный радиус которого чуть больше, чем у кальция, и этим можно объяснить меньшую концентрацию растворенного стронция на поверхности кристаллов ДСК по сравнению с ПСК.

## 2.5 Выводы

1. Анализ результатов исследований поведения РЗЭ при кристаллизации фосфогипса, как в «свежих» продуктах, так и «лежалых», показал существенные различия, которые необходимо учитывать при разработке технологии его комплексной переработки.

2. На основании всестороннего физико-химического анализа синтезированных и взятых с отвала образцов фосфодигидрата и фосфополугидрата кальция установлено наличие фаз целестина в первых и частичная гидратация с образованием дигидратной фазы во вторых.

3. Используя метод РСМА соответствующих образцов фосфогипсов, установлено, что при кристаллизации фосфодигидрата кальция РЗЭ в основном обогащают фазу целестина.

4. Доказана возможность вхождения лантаноидов в структуру минерала по механизму гетеровалентного замещения при кристаллизации фосфополугидрата кальция.

5. Методом ВИМС изучено распределение РЗЭ в объеме изучаемых кристаллов. Показано, что в полугидрате сульфата кальция редкоземельные элементы распределены равномерно по всему объему кристалла. В объеме двухводного сульфата кальция примеси практически отсутствуют. Обогащение по примесям, в том числе РЗЭ, происходит от центра кристалла дигидрата к поверхности, что связано с изменением его структуры и появлением фазы полугидрата.

### **3. ВЛИЯНИЕ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ МЕХАНОАКТИВАЦИИ НА ИЗВЛЕЧЕНИЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В РАСТВОР ПРИ СЕРНОКИСЛОТНОМ ВЫЩЕЛАЧИВАНИИ**

Как отмечалось в главе 1, использование методов механохимической активации (МА) фосфогипса в целях повышения степени извлечения из него РЗЭ исследователями практически не рассматривалось. Вместе с тем была показана эффективность механохимической активации фосфогипса для повышения его вяжущих свойств при использовании в строительной индустрии.

Степень активации минеральных веществ зависит от:

– природы измельчаемого материала, его кристаллического строения, естественной дефектности кристаллической структуры (наличия элементов-примесей, механических свойств и т.п.);

– условий измельчения – способа воздействия на измельчаемый материал (удар, истирание, раздавливание, скол, усталостное разрушение при повторении циклов нагрузка-разгрузка и т.п.), частоты и скорости действия сил, импульса энергии единичного акта и т.д.;

– среды, в которой производится измельчение (вакуум, воздух, инертный газ, вода, растворы ПАВ или реагентов);

– теплового режима измельчения.

Множество факторов, влияющих на интенсивность активации измельчением, чрезвычайно затрудняет выбор оптимального технологического процесса, обеспечивающего максимальный экономический эффект. Алгоритм планирования исследований должен включать в себя следующую последовательность:

– выбор способа активации («сухой» или «мокрый»), оптимально подходящего к технологической схеме производственного процесса. При использовании гидromеталлургических схем (обогащение, кристаллизация/осаждение и т.п.) с последующим выщелачиванием наиболее приемлемым является «мокрая» активизация. Перед высокотемпературными процессами (например, перед спеканием) целесообразно использовать «сухую» активацию;

– выбора активатора – определение способа воздействия на измельчаемый материал. При выборе активатора важным фактором являются данные о механических свойствах активируемого материала. Для воздействия на твердый компонент густых

вязких паст единственным типом активатора являются аппараты, разрушающие материал сжатием и вальцовкой. Сухой хрупкий материал хорошо поддается активации в аппаратах ударного действия. Тонкий материал в пульпе активируется в различных измельчающих аппаратах с мелющими телами.

В работах [122, 123] показано, что наиболее эффективными для активации гипса считаются аппараты, как с ударным, так и с истирающим воздействием на активируемый материал. Примером аппаратов, зарекомендовавших себя как наиболее эффективные, могут служить центробежно-планетарные мельницы и бисерные мельницы. В соответствии с этим в работе был проведен выбор активатора.

В работе использован «мокрый» способ измельчения, поскольку независимо от того, откуда поступает фосфогипс («свежий» (влажный) с производства или «лежалый» (сухой) с отвала), он в последующем подлежит гидрометаллургической переработке для извлечения РЗЭ выщелачиванием раствором серной кислоты.

Важным вопросом является оценка запасенной при «мокрой» механоактивации фосфогипса энергии, влияющей на его химическую активность, и определение степени извлечения РЗЭ из фосфогипса, активированного при оптимальных условиях.

### 3.1 Оборудование и методики исследований

Активация образцов фосфогипса проводилась в закрытой бисерной мельнице периодического действия, состоящей из лабораторного диссольвера DISPERMAT LC 75 (Германия) в комбинации с размольной системой APS 500. Технические характеристики диссольвера DISPERMAT LC75 представлены в таблице 3.1.

Таблица 3.1 – Технические характеристики лабораторного диссольвера DISPERMAT LC 75

Тип	Мощность, кВт	Частота вращения, об./мин	Вращающий момент, Нм	Размольная система APS 500		
				Объем смеси, см <sup>3</sup>	Объем ёмкости, см <sup>3</sup>	Внутреннее покрытие
DISPERMAT LC75	0,75	0–20000	0,8	100– 200	500	ZrO <sub>2</sub>

Отличительной особенностью данного типа мельниц является то, что ее конструкция и режимы работы хорошо моделируются из лабораторного в промышленный масштаб. Это способствует минимизации рисков при проектировании промышленного производства, ориентированного на использование данного типа мельниц.

В работе использовалось «мокрое» активирование фосфогипса в рабочей емкости размольной камеры объемом 500 см<sup>3</sup> со стальной наружной стенкой и внутренним покрытием из ZrO<sub>2</sub>. В рабочую емкость также засыпается керамический бисер (ZrO<sub>2</sub>). Показатели измельчения существенно зависят от соотношения масс измельчающей и измельчаемой сред, степени их воздействия друг на друга, а также от продолжительности активации. Опираясь на основные технологические показатели работы бисерных мельниц [124], в качестве неизменных параметров были выбраны следующие: плотность пульпы фосфогипса – 50 % твердого; диаметр бисера – в диапазоне 0,4–0,7 мм, масса мелющей среды – 180 г.

В качестве переменных были выбраны следующие характеристики: время активации – от 2 до 60 минут, частота вращения импеллера мельницы – от 200 до 3000 об/минуту.

Измельчённая суспензия фильтровалась под вакуумом с помощью колбы Бунзена и воронки Бюхнера через фильтр «синяя лента». Фильтрат анализировался на содержание элементов с использованием масс-спектрометра NexION 350x (PerkinElmer Inc.), измельченный фосфогипс на распределение частиц по размеру с использованием лазерного прибора для измерения размера частиц ANALYSETTE 22 (Fritsch GmbH). Параметры поверхности и пористости образцов определялись при помощи метода низкотемпературной адсорбции/десорбции азота, по данным полученным на приборе NOVA 1200E (Quantachrome Corp.).

### **Подготовка образцов фосфогипса для экспериментальных исследований по механоактивации и выщелачиванию РЗЭ**

Влажность фосфогипса определялась с помощью весового анализатора HE53 (Mettler Toledo). Прибор позволяет определять влажность исследуемых образцов в пределах от 1 до 100 %, с точностью до 0,01 % для навески массой 1 мг. Сушка подготовленных проб фосфогипса выполнялась в воздушном термостате заводского

изготовления, необорудованном системой принудительной вентиляции. Во всех проведенных опытах сушка материалов осуществлялась в однотипных условиях при температуре 60 °С. При сушке материал размещался в фарфоровых чашках.

Далее проводилось усреднение проб фосфогипса методом квартования, позволяющим получить среднюю пробу, наиболее вероятную по однородности частиц исследуемого материала. Взвешивание навесок образцов фосфогипса для исследований проводилось на аналитических электронных весах от компании Ohaus (США) серии Adventurer (AR) модель AR 2140 с ценой деления 0,1 мг.

### **Методика проведения выщелачивания фосфогипса**

Сернокислотное выщелачивание образцов исходного и активированного фосфогипса выполняли в стеклянных химических стаканах при перемешивании верхнеприводной мешалкой RW 16 BASI (IKA). Затем пульпу фильтровали при разряжении с помощью колбы Бунзена и воронки Бюхнера через фильтр «синяя лента». Фильтраты анализировали на содержание элементов с использованием масс-спектрометра NexION 350x (PerkinElmer Inc.) и рассчитывали степень извлечения суммы РЗЭ в раствор.

Параметры выщелачивания РЗЭ задавали в соответствии с ранее проведенными исследованиями [125]: концентрация раствора серной кислоты – 10 г/дм<sup>3</sup>, соотношение твердой и жидкой фаз в пульпе фосфогипса Т:Ж=1:5, температура – 20 °С, продолжительность процесса выщелачивания – 1 час.

Опыты по изучению кинетики выщелачивания проводили в круглодонной колбе, погруженной в масляную баню, нагреваемую на электрической плитке. Суспензию перемешивали верхнеприводной мешалкой. Твердую фазу не выводили из зоны реакции: пробы раствора отбирали пипеткой объемом 1 мл, общее количество выводимой жидкой фазы не превышало 5 %. Общий вид установки по изучению кинетики выщелачивания приведен на рисунке 3.1.

Для кинетических исследований были выбраны следующие параметры:

- количество оборотов мешалки – 800 об./мин;
- температура выщелачивания – 25, 40, 50, 60, 80 °С;
- концентрация H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – 10 г/дм<sup>3</sup>.



Рисунок 3.1 – Внешний вид лабораторной установки для изучения кинетики выщелачивания РЗЭ из фосфогипса

### **Методика оценки реакционной способности активированного фосфогипса**

Рентгеновские методы получили широкое применение при изучении структурных изменений фазового и элементного состава минералов, переведенных в тонкодисперсное состояние. Структурные нарушения тонкодисперсных веществ наиболее часто оценивают по степени аморфизации, полуширине рефлексов, размерам блоков когерентного рассеяния и по микроискажениям.

Для оценки реакционной способности фосфогипса после механоактивации была использована методика, разработанная НИТУ МИСиС [126]. Методика позволяет оценить энергетические состояния кристаллической решетки активируемого образца с применением рентгеноструктурного анализа и зависимости усвоенной образцом энергии различных видов по формуле:

$$\Delta E_{\Sigma} = \Delta E_d + \Delta E_s + \Delta E_{\varepsilon}, \quad (3.1)$$

где  $\Delta E_{\Sigma}$  – количество энергии, запасенное материалом при МА, кДж/моль;

$\Delta E_d$  – количество энергии, затраченной на изменение межплоскостных расстояний кристаллической решетки, кДж/моль;

$\Delta E_s$  – количество энергии, запасенной в виде свежесформированной поверхности областей когерентного рассеяния (ОКР), кДж/моль;

$\Delta E_\epsilon$  – количество энергии, запасенной в виде микродеформации, кДж/моль.

Численно оценив каждую из составляющих, можно определить количество запасенной при предварительной активации энергии, т.е. изменение энергосодержания активированного материала, и сопоставить это изменение с реакционной способностью активированных фаз.

В развернутом виде уравнение (3.1) принимает вид (3.2):

$$\Delta E_\Sigma = KE_{реш} + 6E_{нов}V_{mol} \left( \frac{1}{D_i} - \frac{1}{D_0} \right) + \frac{3}{2}E_{ю}(\epsilon_i^2 - \epsilon_0^2)V_{mol}, \quad (3.2)$$

где,  $K$  – коэффициент относительного изменения объема элементарной ячейки  $\frac{V_i - V_0}{V_0}$ ;

$(V_0, V_i)$  – объемы элементарной ячейки до и после механообработки, соответственно, ( $\text{Å}$ )<sup>3</sup>;

$E_{реш}$  – энергия кристаллической решетки исходного материала, кДж/моль;

$E_{нов}$  – удельная поверхностная энергия исходного материала, кДж/м<sup>2</sup>;

$D_i$  и  $D_0$  – размеры областей когерентного рассеяния активированного и исходного материала, м;

$V_{mol}$  – мольный объем исходного вещества, м<sup>3</sup>/моль;

$E_{ю}$  – модуль Юнга для исходного вещества, Гпа;

$\epsilon_i^2, \epsilon_0^2$  – среднеквадратичные микродеформации для активированного и исходного материала.

Энергия кристаллической решетки минерала ( $E_{реш}$ ) рассчитана по уравнению А.Е. Ферсмана (3.3) [127], а удельная поверхностная энергия ( $E_{нов}$ ) и модуль Юнга ( $E_{ю}$ ) рассчитаны по уравнениям В.В. Зуева (3.4, 3.5) на основании значений объемной энергии кристаллической решетки  $E_{решV}$ , кДж/см<sup>3</sup> [128]:

$$E_{реш} = 1071,5 \Sigma \text{Эк}, \quad (3.3)$$

$$E_{нов} = 0,0025 E_{решV} + 0,3, \quad (3.4)$$

$$E_{ю} = 0,453 E_{решV}. \quad (3.5)$$

### **3.2. Влияние механоактивации на интенсификацию процесса извлечения редкоземельных металлов при серноокислотном выщелачивании фосфогипса**

В качестве объекта исследования был выбран образец фосфогипса (ФДГ-1). Образец был предварительно измельчен в фарфоровой ступке с целью разрушения возможной «загипсованности» редкоземельных фаз при продолжительном хранении в отвале. После его обработки раствором серной кислоты с концентрацией 10 г/дм<sup>3</sup> в раствор переходило не более 17 % РЗЭ.

Известно, что в результате механоактивации может происходить ряд механически стимулированных структурных изменений: деформация кристаллической структуры, приводящая к дроблению минерала; дислокационные сдвиговые деформации с сохранением остаточных микроискажений; фазовые переходы. При дроблении изоморфных компонентов возможно образование как твердых растворов, так и активирование диффузионных процессов, за счет увеличения количества точечных дефектов, возникающих при движении дислокаций в процессе пластической деформации, что может приводить к увеличению скорости выщелачивания.

Исходя из общих представлений о том, что полное выделение РЗЭ из фосфогипса возможно только при его полном растворении, важно оценить возможность и степень влияния явлений, происходящих при механоактивации на переход лантаноидов, изоморфно замещающих кальций, в раствор. В процессе механоактивации фосфодигидрата помимо собственно активации происходит диспергирование материала, что приводит к изменению его гранулометрического состава. На рисунках 3.2 и 3.3 приведены данные по распределению частиц ФДГ-1 при различном времени активации и частоте оборотов вала диссольвера.

Установлено, что увеличение продолжительности механоактивации от 1 до 60 мин. сопровождается повышением доли частиц крупностью менее 10 мкм с 7 до 68 %, а возрастание частоты вращения вала мельницы с 200 до 3000 об./минуту приводит к увеличению доли частиц крупностью менее 10 мкм с 13 до 34 %. Поскольку продолжительность механоактивации оказывает наибольшее влияние на фосфогипс, то оценку запасенной энергии (реакционной способности) поверхностью фосфодигидрата проводили по этому параметру.

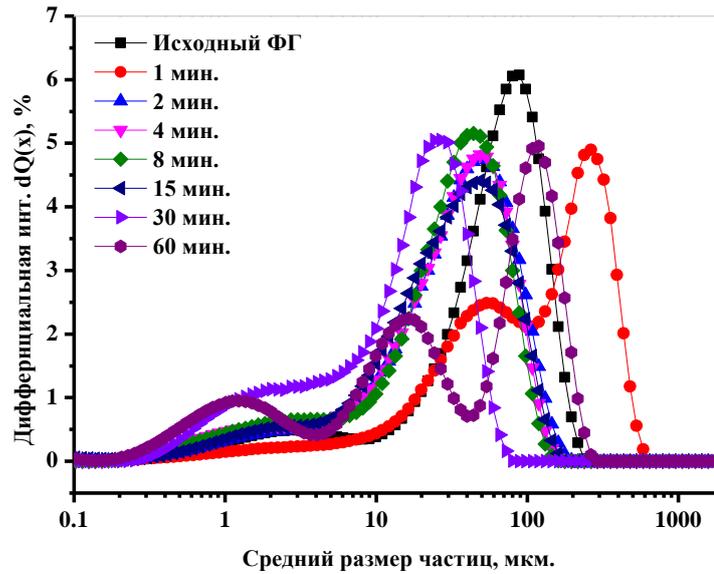


Рисунок 3.2 – Гранулометрический состав измельченного ФДГ-1 при различном времени активации: частота вращения вала диссольтвера – 1500 об./мин

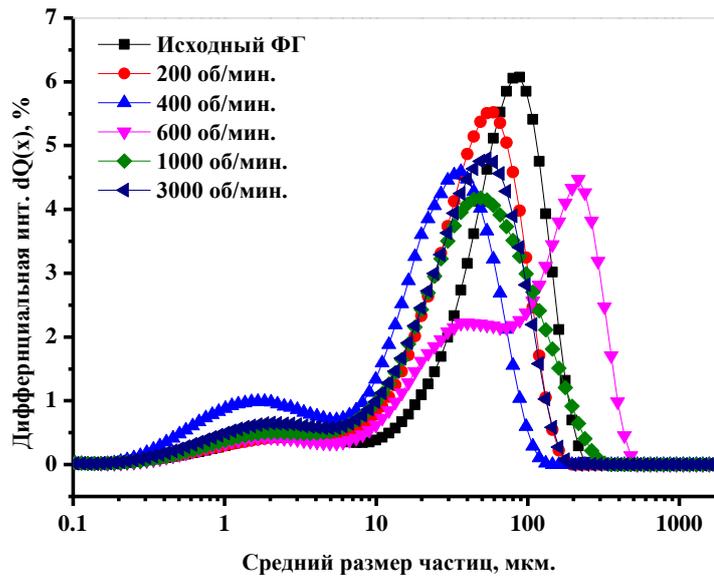


Рисунок 3.3 – Гранулометрический состав измельченного ФДГ-1 при различной частоте оборотов вала диссольтвера: время активации 15 мин

Эффективность накопления фосфогипсом энергии в процессе МА зависит от его физико-механических свойств (твердости, хрупкости и др.), а также от энергетических характеристик ( $E_{реш}$ ,  $E_{нов}$ ,  $E_{ю}$ ). На основании исследований выполнены расчеты поверхностной энергии фосфогипса, запасенной при измельчении, по уравнению:

$$\Delta G_{\text{пов}} = E_{\text{пов}} \cdot \Delta S_{\text{уд}}, \quad (3.6)$$

где,  $E_{\text{пов}}$  – удельная поверхностная энергия, кДж/м<sup>2</sup>;

$\Delta S_{\text{уд}}$  – изменение удельной поверхности твердой фазы в результате механического воздействия, м<sup>2</sup>/моль.

Результаты расчета изменения поверхностной энергии фосфогипса от изменения его удельной поверхности после механоактивации приведены в таблице 3.2.

Таблица 3.2 – Изменение поверхностной энергии от удельной поверхности фосфогипса после механоактивации

Характеристики фосфогипса	Обозначение	Продолжительность механоактивации, мин.						
		исх.	1	2	5	15	30	60
Энергия кристаллической решетки	$E_{\text{реш}}$ , кДж/моль	17 786,90						
Удельная объемная энергия кристаллической решетки	$E_{\text{реш}V}$ , кДж/см <sup>3</sup>	238,646						
Удельная поверхностная энергия	$E_{\text{пов}}$ , Дж/м <sup>2</sup>	0,897						
Удельная поверхность	$S_{\text{уд}}$ , м <sup>2</sup> /Г	1,28	1,47	1,5	1,58	2,30	2,60	3,64
Поверхностная энергия	$G_{\text{пов}}$ , кДж/моль	0,2	0,27	0,27	0,29	0,42	0,47	0,66
Изменение поверхностной энергии *	$\Delta G_{\text{пов}}$ , кДж/моль	-	0,03	0,04	0,06	0,18	0,24	0,43

\* Изменение поверхностной энергии – это количество энергии, запасенное материалом при разрушении в процессе механоактивации в виде новой поверхности.

По результатам расчета изменения поверхностной энергии  $\Delta G_{\text{пов}}$  видно, что количество энергии, запасенной в виде новой поверхности (аккумулированной энергии), увеличивается, однако ее значение не превысило 0,43 кДж/моль.

В таблице 3.3 и на рисунках 3.4 и 3.5 приведены результаты рентгеноструктурного анализа образцов исходного и активированного фосфогипса и результаты расчета количества запасенной при механоактивации энергии  $\Delta E_{\Sigma}$ . По результатам рентгенографических исследований образцов активированного фосфодигидрата в зависимости от продолжительности (времени) механоактивации наблюдается уменьшение интенсивности рефлексов, что свидетельствует о возрастании степени аморфизации фосфогипса и накоплении остаточных напряжений III-го рода: нарушения правильной периодичности в расположении атомов в кристалле (смещения атомов). Однако при этом гипс сохраняет свою кристаллическую структуру. Смещение рефлексов говорит о наличии микронапряжений I-го рода согласно [129].

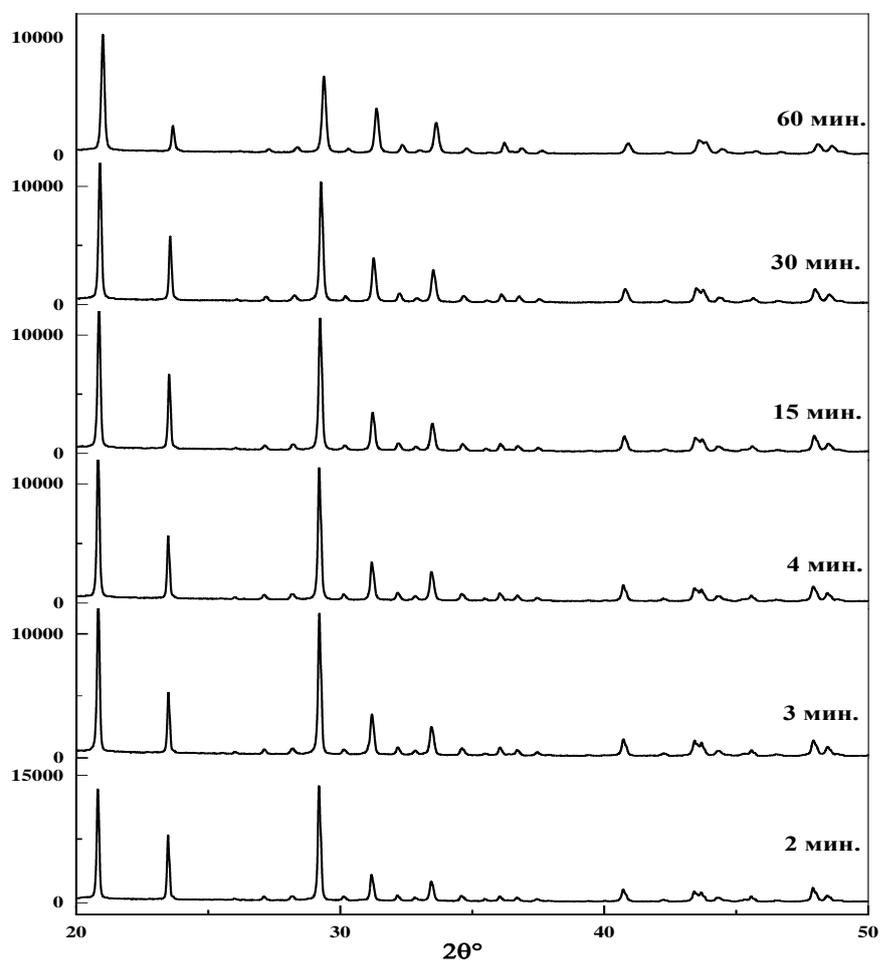


Рисунок 3.4 – Дифрактограммы активированного фосфогипса при различном времени механоактивации

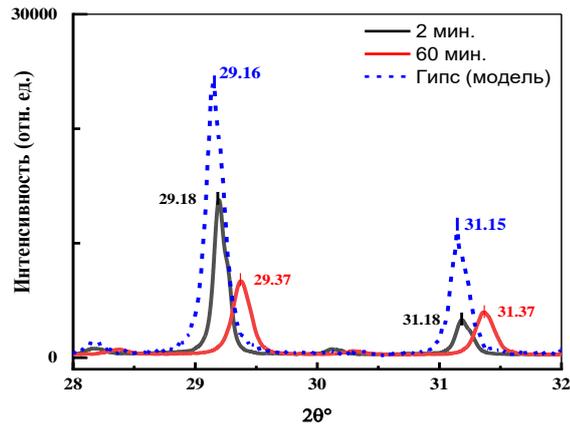


Рисунок 3.5 – Зависимость степени смещения рефлексов фосфогипса от продолжительности механоактивации в сравнении со стандартными рефлексами гипса

Таблица 3.3 – Режимы механоактивации и результаты РСА активированного ФДГ

Время МА	Параметры кристаллической решетки	Размер ОКР	Микродеформация	$\Delta E_d$	$\Delta E_s$	$\Delta E_\varepsilon$	$\Delta E_\Sigma$
мин.	Å		%	кДж/моль			
Исх.	a=6.28166; b=15.20005; c=5.67753.	561,34	0,31	–	–	–	–
1	a=6.28863; b=15.21321; c=5.681324.	549,79	0,32	48,38	1,40	51,40	101,18
2	a=6.28939; b=15.21507; c=5.68113.	527,79	0,33	52,05	4,23	155,83	212,11
5	a=6.28729; b=15.21507; c=5.67950.	523,16	0,34	38,70	4,86	184,23	227,79
15	a=6.28872; b=15.21315; c=5.68119.	512,69	0,34	45,84	6,31	231,11	283,26
30	a=6.29078; b=15.21785; c=5.68393.	505,12	0,35	76,24	7,41	268,67	352,32
60	a=6.29121; b=15.22489; c=5.683713.	452,50	0,39	76,24	16,01	601,69	693,94

Зависимости изменения величины различных видов усвоенной энергии ( $\Delta E_{\Sigma}$ ,  $\Delta E_d$ ,  $\Delta E_s$ ,  $\Delta E_{\varepsilon}$ ) от продолжительности механоактивации в интервале от 1 до 60 мин. представлены на рисунке 3.6.

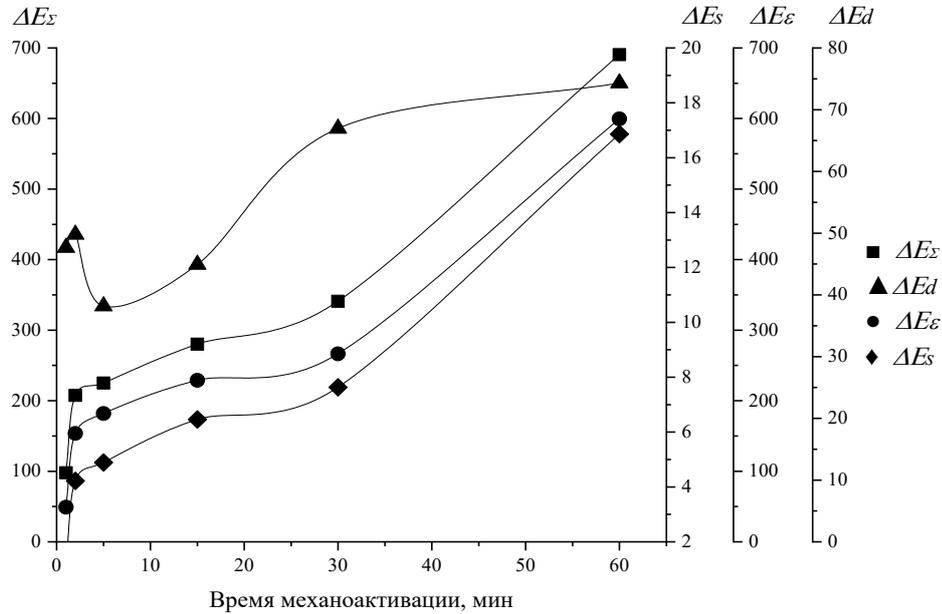


Рисунок 3.6 – Зависимости изменения количества энергий, усвоенных ФДГ-1, от продолжительности механоактивации

Изменение всех видов энергии во времени имеет тенденцию к росту. Наибольшая доля в суммарном изменении энергии  $\Delta E_{\Sigma}$  во всем временном интервале механоактивации приходится на изменение энергии микродеформаций  $\Delta E_{\varepsilon}$ .

Первый этап процесса МА сопровождается частичной трансформацией энергии  $\Delta E_d$  в энергию свежесформированной поверхности ОКР  $\Delta E_s$  и энергию микродеформаций  $\Delta E_{\varepsilon}$ . На втором этапе происходит деформация кристаллической решетки минерала (рост  $\Delta E_d$ ), вызванная, частично, релаксацией внутренних напряжений. Третий этап сопровождается вторичным ростом микронапряжений в кристаллах фосфогипса с практически неизменным ближним порядком кристаллической решетки. Такое поведение усвоенных фосфогипсом видов энергий согласуется и с изменением среднего размера частиц ФДГ-1, который меняется от 62 до 23 мкм в первые 30 минут активации. В последующие 30 минут размер его частиц снижается до 20 мкм.

Следует отметить, что, в отличие от «мокрого» метода механоактивации фосфогипса, при «сухой» активации [130] основную долю в суммарном изменении энергии  $\Delta E_{\Sigma}$  имеет  $\Delta E_d$ , т.е. энергия, связанная с образованием новой поверхности и существенным изменением ближнего порядка кристаллической решетки минерала. Это объясняется тем, что при проведении механоактивации в воде запасенная энергия в основном расходуется на измельчение обрабатываемого материала, вследствие действия эффекта Ребиндера [131].

Степень извлечения РЗЭ из ФДГ-1 будет зависеть не столько от суммарного количества аккумулированной энергии, сколько от ее вида. Значительное изменение энергии  $\Delta E_{\varepsilon}$  обусловленное, изоморфизмом РЗЭ в ФДГ-1, вызывающим, так называемые, точечные дефекты, должно приводить к наибольшей реакционной способности за счет улучшения условий контакта реагента с извлекаемым материалом и увеличения скорости диффузии РЗЭ по границам зерен кристалла фосфодигидрата. Очевидно, что абсолютные значения энергии  $\Delta E_{\varepsilon}$  на три порядка выше величины поверхностной энергии ( $\Delta G_{нов}$ ), связанной с разрушением ФДГ-1 при механоактивации. Таким образом, при последующем выщелачивании активированного ФДГ-1 значительную роль будет играть поверхность контакта с реагентом не самой частицы твердого вещества, а поверхности ОКР наноразмерных кристаллитов.

Изменение нарушений кристаллической решетки изучаемого минерала (размеры микроблоков, деформации) и удельной поверхности активируемого ФДГ-1 носят сложный характер. В то же время имеет место стабилизация степени взаимодействия ФДГ-1 с серной кислотой после 30-ти минутной активации. Данные зависимости отображены на рисунке 3.7.

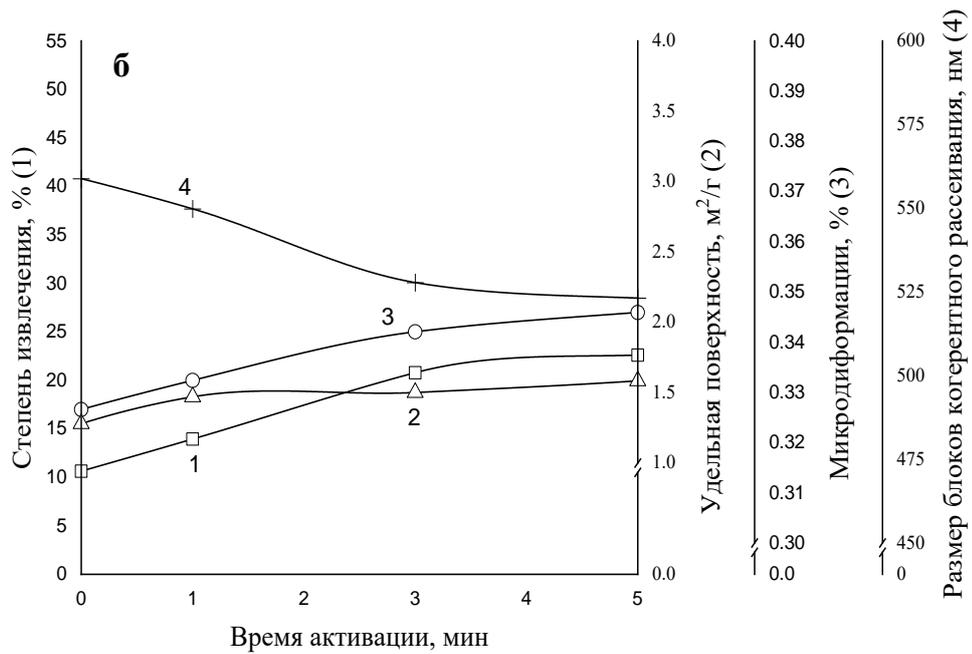
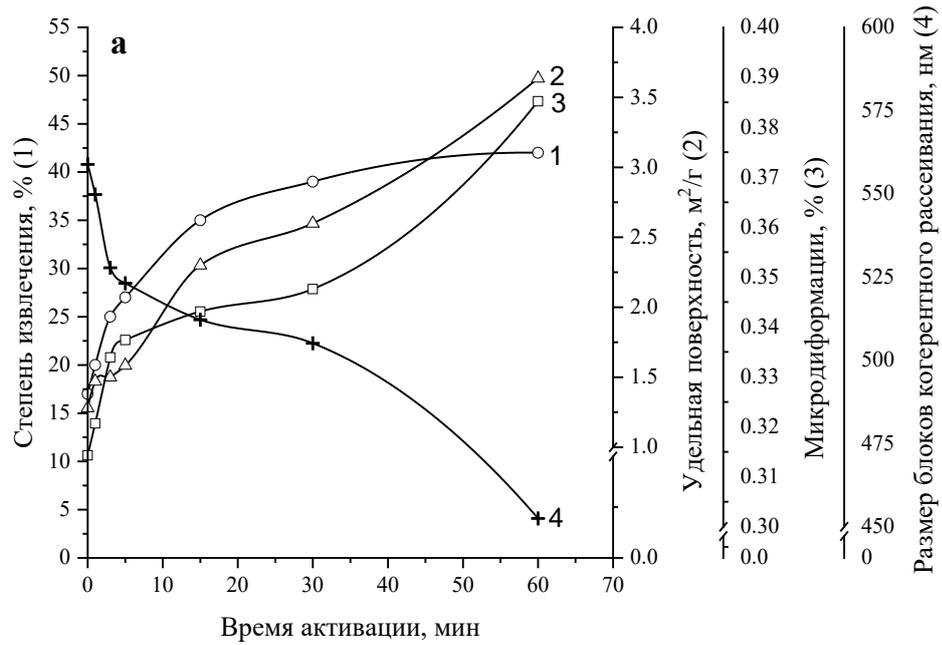


Рисунок 3.7 – Степень извлечения РЗЭ при взаимодействии фосфогипса с серной кислотой с концентрацией 10 г/дм<sup>3</sup> (1), удельная поверхность (2), микродеформации (3) и размер блоков когерентного рассеяния (4) в зависимости от времени активации:  
 а) общее время активации – 0–60 мин; б) начальный участок – 0–5 мин.

Такой ход кривых показывает, что в начальный период активации – до 5 мин, изменение степени выщелачивания РЗЭ обусловлено увеличением дефектности кристаллической структуры ФДГ-1, которое в данном случае выражается в уменьшении размеров ОКР и увеличении микродеформаций. По истечении 30 минут активации изменение размеров блоков когерентного рассеяния становится монотонным и существенное значение для степени выщелачивания начинает приобретать увеличение удельной поверхности ФДГ-1, вызванное дальнейшим повышением степени деформации кристаллической структуры. При времени активации ФДГ-1 более 30 мин, как видно из зависимостей, показатели дефектности имеют тенденцию к росту, что, однако, не приводит к увеличению степени извлечения.

Изменения реакционной способности твердого вещества после его механической активации можно оценить кинетическим методом, сущность которого состоит в сравнении кинетических параметров гетерогенной химической реакции с участием неактивированного и механически активированного твердого вещества. Очевидно, что дефекты кристаллической решетки должны влиять на скорость химических реакций. Снижение прочности связей в кристаллической решетке, имеющей дефекты, а также взаимодействие адсорбированных молекул с электронами и дырками поверхности минерала, приводит к уменьшению энергии активации. Согласно [132] вакансии и атомы внедрения изменяют частоту колебаний ближайших ионов (атомов) решетки, что влияет на скорость растворения (в кинетическом режиме), связанную с частотой термических колебаний атомов соотношением:

$$\frac{dC}{dt} = n_i f_T e^{-\frac{E}{RTN_0}}, \quad (3.7)$$

где  $n_i$  – концентрация атомов на поверхности твердого тела;

$f_T$  – чистота тепловых колебаний атомов;

$N_0$  – число Авогадро.

При изучении кинетики экспериментально определяют зависимость степени выщелачивания ( $\alpha$ ) от времени ( $\tau$ ). Затем находят скорость выщелачивания в любой момент времени, проводя касательную к соответствующей точке кривой. Зависимость скорости выщелачивания от температуры характеризуется энергией активации, а разность между энергией активации исходного образца и образца после МА будет определять количество энергии, усвоенной минералом по уравнению:

$$\Delta E_a = E_a^{ucx} - E_a^{MA}, \quad (3.8)$$

где  $E_a^{ucx}$  – энергия активации процесса выщелачивания исходного образца;  
 $E_a^{MA}$  – энергия активации образца после МА.

Кинетические исследования выщелачивания исходного и механически активированного образцов ФДГ-1 проводили согласно методике, изложенной в разделе 3.1. В качестве элемента для расчёта скорости выщелачивания был выбран лантан (La). На основании экспериментальных данных рассчитаны зависимости  $\ln \frac{d\alpha}{d\tau}$  от  $1/T_i \cdot 10^3$  и определены количества энергии, усвоенные фосфогипсом. Описание исследований по определению энергии активации изложены в работе [133]. Результаты представлены на рисунке 3.8.

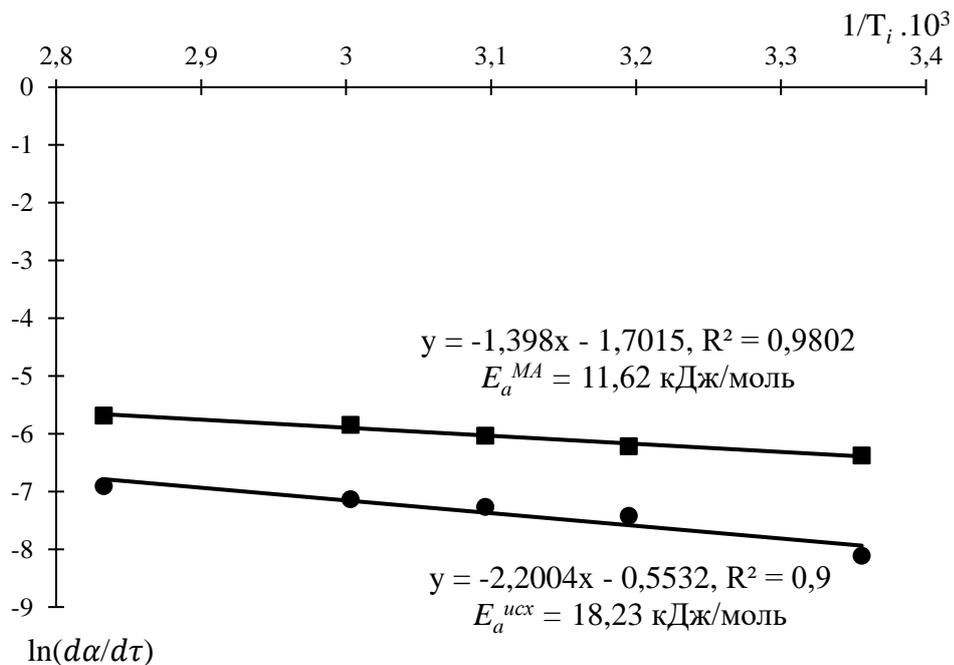


Рисунок 3.8 – Зависимость  $\ln \frac{d\alpha}{d\tau}$  от  $1/T_i \cdot 10^3$  для исходных и механически активированных образцов ФДГ-1

Рассчитанные значения  $E_a^{ucx}$  и  $E_a^{MA}$  указывают на внутридиффузионный контроль процесса выщелачивания La. Количество энергии, усвоенное образцом ФДГ-1 после механоактивации, рассчитанное по формуле (3.7), составило 6,61 кДж/моль.

### 3.3 Выводы

1. Установлено, что увеличение продолжительности механоактивации от 1 до 60 мин. сопровождается увеличением доли частиц крупностью менее 10 мкм с 7 до 68 %, а увеличение частоты вращения вала мельницы с 200 до 3000 об./минуту приводит к увеличению доли частиц крупностью менее 10 мкм от 13 до 34 %.

2. На основании результатов рентгенографических исследований установлено, что в процессе механоактивации возрастает степень аморфизации фосфогипса, происходит накопление остаточных напряжений III-го рода: нарушения правильной периодичности в расположении атомов в кристалле (смещений атомов). При этом гипс сохраняет свою кристаллическую структуру. Отмеченное смещение рефлексов свидетельствует о наличии микронапряжений I-го рода.

3. Установлено, что на первом этапе (до 5 мин механоактивации) увеличение степени выщелачивания обуславливается возрастанием дефектности кристаллической структуры, уменьшением размеров ОКР и повышением микродеформаций. На втором этапе (до 30 минут активации) существенное значение на степень выщелачивания РЗЭ оказывает увеличение удельной поверхности, обусловленной увеличением степени деформации кристаллической структуры. При активации ФДГ-1 более 30 мин увеличения степени извлечения металлов не наблюдается, несмотря на резкий рост показателей дефектности всех типов.

4. На основании рассчитанных значений  $E_a^{ucx}$  и  $E_a^{MA}$  показано, что лимитирующей стадией процесса выщелачивания лантана является внутренняя диффузия. Рассчитанное количество энергии, усвоенное образцом ФДГ-1 после механоактивации, составило 6,61 кДж/моль.

#### 4. СОРБЦИОННОЕ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ИЗ ФОСФОГИПСА

Ионообменные методы уже давно и достаточно эффективно применяют в промышленной водоподготовке, при очистке электролитов и сточных вод, при извлечении урана [134–139], золота [140–143], меди [144, 145], никеля и кобальта [146–150], других металлов [151–156], а также в отдельных областях технологии неорганических и органических веществ. Основное преимущество метода ионного обмена заключается в способности ионообменного материала накапливать значительное количество извлекаемого компонента даже в случае его ультранизкой концентрации в растворе. При этом ионообменные процессы обладают достаточно высокой избирательной способностью и обеспечивают необходимую степень разделения.

Особенно ярко достоинства ионного обмена проявляются в совмещенных реакционно-массообменных процессах, в которых химические превращения сопровождаются извлечением продукта из реакционной зоны. Успешную реализацию такого технологического подхода представляет сорбция из пульпы. В этом случае непосредственно в ходе выщелачивания или по окончании процесса в систему вводится сорбент (ионит) для удаления накапливающихся продуктов из зоны реакции, что не только обеспечивает выделение целевого компонента, но и приводит к увеличению степени его извлечения за счет сдвига равновесия и подавления побочных взаимодействий. «Нагруженный» сорбент легко отделяется от сбросной пульпы, что позволяет ликвидировать стадию ее фильтрации. Кроме того, применение ионита увеличивает выход продуктов, повышает селективность, обеспечивает высокую движущую силу, снижает энерго- и материальные затраты, упрощает технологические схемы. Однако при сорбционном выщелачивании реагент, вводимый в систему одновременно с сорбентом, расходуется по мере осуществления процесса, поэтому необходимо использование его высоких концентраций или постоянное добавление. К тому же в результате ионного обмена в растворе генерируются противоионы функциональных групп ионита. Все это приводит к увеличению ионной силы раствора, что отрицательно сказывается на полноте и избирательности сорбции [157].

Отмеченных недостатков лишён совмещенный реакционно-ионообменный процесс катионообменного растворения (выщелачивания), в котором выщелачивающий реагент (кислота) не вводится в систему, а генерируется в ходе ионного обмена,

поскольку используется катионит в водородной форме, т.е. один и тот же реагент – катионит – используется для растворения (выщелачивания) материала и для сорбции образовавшегося продукта. Принципиальное отличие катионообменного растворения от сорбции из пульпы заключается в том, что в первом случае осуществляется не только сорбция ионов металла, т.е. отвод их из зоны реакции, но и генерируется обратный диффузионный поток – приток эквивалентного количества реагента (ионов водорода) в зону реакции, что, очевидно, обеспечивает более быстрое и полное протекание процесса.

Катионообменное растворение имеет высокий потенциал использования при создании новых технологических схем гидрохимической переработки бедного окисленного, а также техногенного сырья – огарков, возгонов, пылей и шламов металлургического, химического и топливно-энергетического комплексов, содержащих металлы в форме оксидов, гидроксидов, карбонатов и силикатов.

Эффективность ионообменного метода выделения и концентрирования лантаноидов из разбавленных сульфатных растворов выщелачивая фосфогипса или из сернокислой пульпы фосфогипса была подтверждена в ряде работ [158–168]. Однако, описывая положительные стороны сорбции РЗЭ из пульпы фосфогипса, авторы практически не уделяют внимание оценке закономерностей ионного обмена в системе: выщелачиваемый объект ↔ раствор выщелачивания ↔ фаза ионита. Принципиальным является избирательное извлечение металлов с целью получения высокочистых товарных продуктов для обеспечения хороших экономических показателей технологии в целом. Имеющиеся литературные данные не систематизированы и носят отрывочный характер. Недостаточно изучена кинетика обмена ионов на катионитах при сорбции из пульпы, отсутствуют данные по равновесию сорбции. Слабо изучены также процессы сорбционного выщелачивания РЗЭ из фосфогипса. При описании механизма процесса зачастую отсутствуют его количественные характеристики. Для разработки и технологического оформления сорбционного метода извлечения металлов из указанных объектов необходим научно-обоснованный выбор ионитов с изучением механизма поглощения ими ионов металлов и влияния различных факторов на сорбцию и десорбцию.

## 4.1 Объекты исследования. Методы анализа и методики исследований

### 4.1.1 Характеристика объекта исследования

В работе использовался фосфогипс АО «СУМЗ» – отход производства экстракционной фосфорной кислоты из апатитового концентрата высокотемпературным дигидратным методом. Суперфосфатный цех АО «СУМЗ» работал с 1962 по 2008 гг., в результате чего в отвалах складировано около 20 млн тонн фосфогипса. В 2001 году АО «СУМЗ» на ФДГ разработаны технические условия ТУ 2182-033-00194441-01, согласно которым физико-химические показатели фосфогипса должны соответствовать нормам, указанным в таблице 4.1.

Таблица 4.1 – Технические требования к ФДГ АО «СУМЗ» по ТУ 2182-033-00194441-01

№ п\п	Наименование показателя	Норма
1	Массовая доля основного вещества ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) в пересчете на сухой дигидрат, %, не менее	92
2	Массовая доля гигроскопической (сверхкристаллизационной) воды, %, не более	26
3	Массовая доля водорастворимых фтористых соединений ( $\text{H}_2\text{SiF}_6$ , $\text{K}_2\text{SiF}_6$ , $\text{NaF}$ ) в пересчете на фтор, %, не более	0,2
4	Массовая доля фосфатов в пересчете на сухое вещество, %, не менее	1,3

Отбор проб производился из пяти точек отвального массива фосфогипса с глубины 1 м. ФДГ характеризовался следующими физическими свойствами:

- насыпная плотность в сухом состоянии,  $\text{кг/м}^3$  – 630;
- истинная плотность,  $\text{г/см}^3$  – 2,26;
- зерновой состав в сухом состоянии, %: фракция более 40 мм – 8,4; фракция 20–40 мм – 16,8; фракция 10–20 мм – 17,5; менее 10 мм – 57,4. Максимальный размер куска 100 мм.

Таблица 4.2 – Гранулометрический состав фосфогипса АО «СУМЗ»

Гранулометрический состав, мкм, %					Насыпная плотность, $\text{кг/м}^3$	$\text{H}_2\text{O}$ общая, %
0–20	20–50	50–100	100–200	>200		
0,1–1,3	3,4–26,3	28,6–50,9	22,0–50,0	0–25,0	1000,0–1100,0	35–40

Содержание основных компонентов в усреднённой пробе фосфогипса и процентное распределение лантаноидов, приведено в таблицах 4.3–4.5.

Таблица 4.3 – Химический состав фосфогипса АО «СУМЗ»

Элемент	CaO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	F	K <sub>2</sub> O	SrO	∑Ln <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O
Содержание, %	24,0-27,0	0,5-2,0	0,1-0,3	0,1-0,6	0,5-1,0	0,5-1,5	0,1-0,6	1,2-1,8	0,4-0,5	35-40

Таблица 4.4 – Элементный состав фосфогипса АО «СУМЗ»

Элемент	Ca	Fe	Al	Sr	Na	K	∑Ln	Th	U
Содержание, %	22,52	0,5	0,2	1,47	0,05	0,05	0,39	0,00021	0,000028

Таблица 4.5 – Распределение РЗМ в фосфогипсе АО «СУМЗ»

Элемент	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Y	Sc
Содержание, %	29,9	42,1	4,5	15,5	2,0	0,5	1,8	0,18	0,8	0,1	0,2	0,015	0,04	0,005	2,3	0,06

Дифференциально-термический анализ показал, что процесс дегидратации ФДГ начинается при температуре 125 °С и завершается при 273 °С, имеет ярко выраженный двойной эндотермический эффект дегидратации двухводного гипса (см. рисунок 4.1). Первый эндоэффект с максимумом при 180,8 °С характеризует образование полуводного гипса, второй, с максимумом при 205,6 °С, связан с образованием ангидрита. Экзотермический эффект при 444 °С обусловлен полиморфным переходом растворимого ангидрита в нерастворимый. По величине потери массы при прокаливании, определенной ДТА, рассчитано содержание двухводного гипса в ФДГ, которое составило 94,6 % (в пересчете на сухое вещество). По данному показателю ФДГ соответствует 1 сорту гипсового сырья (ГОСТ 4013-82).

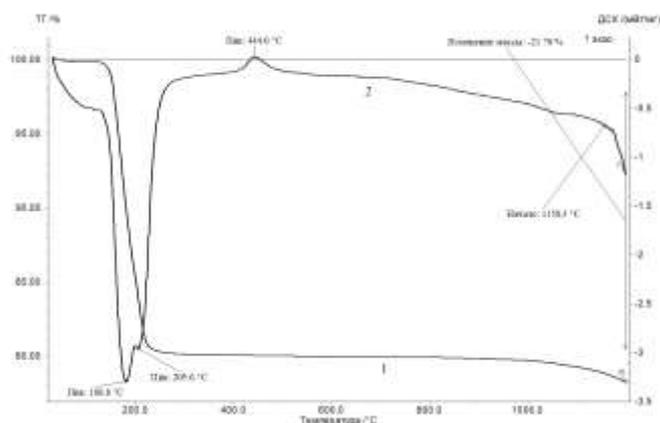


Рисунок 4.1 – Результаты ДТА фосфогипса АО «СУМЗ»

На дифрактограмме исследуемого фосфогипса, представленной на рисунке 4.2, наблюдаются только линии дифракционных максимумов двухводного гипса,

соответствующие межплоскостным расстояниям  $d=7,500$ ;  $4,250$ ;  $3,780$ ;  $3,040$ ;  $2,860$ ;  $2,670$ ;  $1,890$  Å.

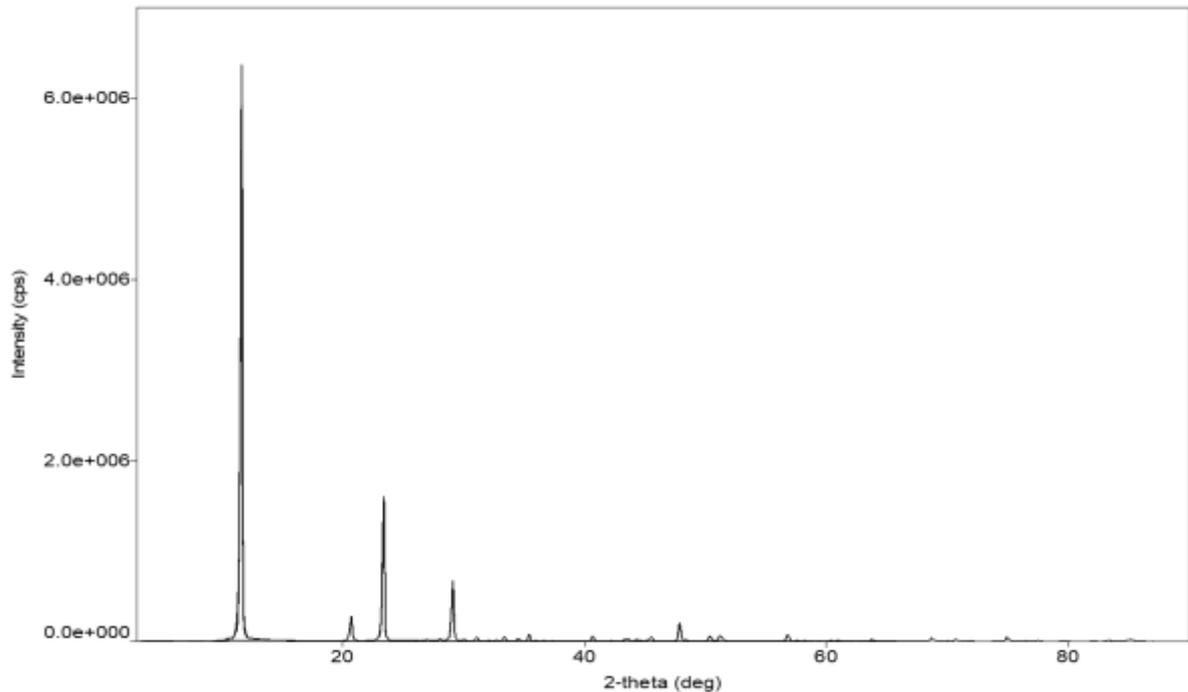


Рисунок – 4.2 Дифрактограмма фосфогипса АО «СУМЗ»

#### 4.1.2 Оборудование, материалы и методики исследований

Для определения содержания РЗЭ и других элементов в растворах выщелачивания и в фазе фосфогипса использовали методы анализа, описанные в главе 1.

Концентрация фосфора в растворах выщелачивания и в фосфогипсе определялась спектрофотометрически по интенсивности окраски аммонийно-молибденового комплекса, фтора – методом отгонки и кислотным разложением с электрохимическим окончанием (иономер лабораторный И-102 с фторселективным электродом) [169]. Концентрация серной кислоты определялась методом титрования с индикатором. Анализ на ион аммония проводился методом титрования с формалином [170].

Для исследования сорбционного выщелачивания РЗЭ из фосфогипса были выбраны два катионита фирмы Purolite: С 150 и SGC 650. Их сорбционные свойства и физико-химические характеристики приведены в таблице 4.6.

Таблица 4.6 – Характеристики катионитов, использованных в работе

Характеристика	Purolite C 150 [171]	Purolite SGC 650 [172]
Структура полимера	Макропористый полистирол, сшитый дивинилбензолом	Гель полистирольный, сшитый с дивинилбензолом
Внешность	Сферические зерна	Сферические зерна
Функциональная группа	-SO <sub>3</sub> H	-SO <sub>3</sub> H
ПОЕ, г-экв./дм <sup>3</sup>	1,8	2,2
Средний диаметр частиц, мкм	300–1200	650±50
Насыпная масса, г/дм <sup>3</sup>	785–825	800–840

Для исследования сорбционного выщелачивания фтора и фосфора из фосфогипса были выбраны три типа анионитов фирмы Purolite: А 100, А 500 и МТА 1930. Их сорбционные свойства и физико-химические характеристики приведены в таблице 4.7.

Таблица 4.7 – Характеристики анионитов, использованных в работе

Характеристика	Purolite A 100 [173]	Purolite A 500 [174]	Purogold™ МТА1930 [175]
Структура полимера	Макропористый полистирол, сшитый дивинилбензолом	Макропористый полистирол, сшитый дивинилбензолом	Макропористый полистирол, сшитый дивинилбензолом
Внешность	Сферические зерна	Сферические зерна	Сферические зерна
Тип смолы	Слабоосновная	Сильноосновная	Смешанная
Функциональная группа	Третичный амин	Четвертичный аммоний Типа I	Четвертичный аммоний Типа I, третичный амин
ПОЕ, ммоль/г	не менее 1,3	1,2	3,8
Средний диаметр частиц, мкм	845–675	425–1200	800–1300
Насыпная масса, г/дм <sup>3</sup>	785–825	670–700	650–700

Следует отметить, что производитель предлагает анионит Purogold™ MTA1930 для извлечения золота из растворов и пульп, ввиду чего ионит обладает повышенной механической прочностью.

Подготовка смол к испытаниям проводилась в соответствии с ГОСТ 10896-78 [176]. Все иониты были переведены в  $H^+$  форму для катионитов и сернокислую форму для анионитов за счет контакта с раствором серной кислоты ( $200 \text{ г/дм}^3$ ) в течение 24 часов с последующей промывкой до pH, близкого к дистиллированной воде.

Десорбция РЗЭ из фазы насыщенного катионита велась растворами солей натрия, аммония и кальция (хлориды, нитраты) различной концентрации от 100 до  $800 \text{ г/дм}^3$  в зависимости от растворимости. Десорбция ионов из анионитов проводилась раствором хлорида натрия  $6 \text{ моль/дм}^3$ .

Перемешивание фаз при проведении эксперимента в статическом режиме осуществлялось при помощи лабораторного шейкера IKA KS 3000 i control, фильтрация растворов через загруженную сорбентом колонку велась перистальтическим насосом IPC Ismatec peristaltic pump, отбор проб фильтратов проводился с использованием автоматического коллектора фракций LAMBDA OMNICOLL, температурный режим поддерживался при помощи термостата Huber Compatible Control CC2.

### **Методика исследования сорбционного выщелачивания РЗЭ из пульпы фосфогипса**

Исследования по извлечению РЗЭ сорбционным методом проводили в подготовленной пульпе ФДГ с соотношением Т:Ж=1:5. Организация экспериментов предусматривала интенсивное перемешивание компонентов. Для смешения фаз использовалась верхнеприводная мешалка и стеклянный стакан объемом  $150 \text{ см}^3$ . Для контроля pH пульпы в систему погружался электрод LE438 компании Mettler Toledo. Для доведения кислотности до нужного значения использовали концентрированную серную или азотную кислоты. После завершения эксперимента ионит и пульпу отделяли на металлическом сите с размером ячеек  $0,355 \text{ мкм}$ .

Раствор выщелачивания для всех опытов фильтровали. Фильтрат анализировали на содержание редкоземельных элементов с использованием масс-спектрометра NexION 350x. Степень извлечения РЗЭ в раствор выщелачивания из фосфогипса рассчитывали по формуле:

$$\text{Степень извлечения} = \left(1 - \frac{(m_{\text{исх}} - C_{\text{конечн}} \cdot V_{\text{р-ра}})}{m_{\text{исх}}}\right) \cdot 100\%, \quad (4.1)$$

где  $m_{\text{исх}}$  – масса РЗЭ в фосфогипсе;

$C_{\text{конечн}}$  – конечная концентрация РЗЭ в растворе выщелачивания, г/дм<sup>3</sup>;

$V_{\text{р-ра}}$  – объем раствора выщелачивания, дм<sup>3</sup>.

Сорбенты, первоначально переведенные в различные формы ( $\text{H}^+$ ,  $\text{Na}^+$  и  $\text{Ca}^{2+}$ ) растворами 1М хлоридных солей, отмывали до  $\text{pH}=3\div 4$  и вносили в реактор с приготовленной пульпой фосфогипса. После истечения определенного времени контакта, смолу и пульпу разделяли на металлическом сите.

Степень сорбции РЗЭ из раствора выщелачивания рассчитывалась по формуле:

$$\text{Степень сорбции} = \left(1 - \frac{(m_{\text{исх}} - C_{\text{конечн}} \cdot V_{\text{р-ра}})}{m_{\text{исх}}}\right) \cdot 100\%, \quad (4.2)$$

где  $m_{\text{исх}}$  – масса РЗЭ в фосфогипсе;

$C_{\text{конечн}}$  – конечная концентрация РЗЭ в растворе десорбции, г/дм<sup>3</sup>;

$V_{\text{р-ра}}$  – объем раствора десорбции, дм<sup>3</sup>.

Для определения статической обменной емкости ионитов (мг/г смолы) десорбцию РЗЭ из насыщенного ионита проводили раствором 6М  $\text{HCl}$  в соотношении сорбент:десорбирующий раствор – 1:10 и рассчитывали по формуле:

$$\text{СОЕ} = \frac{(C_{\text{РЗЭ десорб}} \cdot V_{\text{р-ра десорб}})}{m_{\text{исх смолы}}}, \quad (4.3)$$

где  $C_{\text{РЗЭ десорб}}$  – концентрация РЗЭ в растворе десорбции, г/дм<sup>3</sup>;

$V_{\text{р-ра десорб}}$  – объем раствора десорбции, дм<sup>3</sup>;

$m_{\text{исх. смолы}}$  – масса ионита, г.

Для изучения процесса десорбции в динамических условиях насыщенный ионит помещали в пластиковые колонки диаметром 8 мм. Через слой ионита пропускали раствор десорбции до достижения равенства концентраций РЗЭ на входе и на выходе из колонки. При контролируемой скорости протекания, раствор фракционно отбирали на выходе из колонки с использованием автоматического коллектора фракций. Скорость пропуска в процессе десорбции задавали с помощью перистальтического насоса. Объем использованного в опытах ионита составлял – 5 см<sup>3</sup>.

Расчет степени десорбции проводили с использованием уравнения:

$$\text{Степень десорбции} = \frac{(C_{\text{РЗЭ}} \cdot V_{\text{р-ра}})}{V_{\text{ионита}}} / \text{СОЕ}, \quad (4.4)$$

где  $C_{\text{РЗЭ десорб}}$  – концентрация РЗЭ в растворе десорбции, г/дм<sup>3</sup>;

$V_{\text{р-ра десорб}}$  – объем раствора десорбции, дм<sup>3</sup>;

$V_{\text{ионита}}$  – объем смолы, взятой на десорбцию, дм<sup>3</sup>.

СОЕ – емкость смолы в статических условиях при использовании HCl как десорбирующего агента.

На следующем этапе элюаты объединяли и из них проводили осаждение коллективного концентрата РЗЭ углеаммонийной солью. Оптимальное значение рН в конце осаждения для получения крупных и сравнительно чистых кристаллов согласно литературным данным, составляет 6,2–6,4. Однако, для получения более чистого концентрата РЗЭ, предварительно проводили осаждение железа и алюминия 10 %-ой аммиачной водой при рН=3–4.

### **Методика исследования равновесия сорбции**

Определение равновесных параметров сорбции проводили из пульпы фосфогипса. Для этого в объем пульпы, при достижении заданного рН, вводили различное количество смолы из соотношения ионит:фосфогипс<sub>сух</sub> от 1:100 до 1:3. Масса навески сухого ФДГ составляла 10 г. Контакт фаз прекращали по истечении 72 часов, соответствующих установлению постоянной концентрации иона РЗЭ в твердой фазе.

Для количественного описания равновесия сорбции были использованы двухпараметровые модели Ленгмюра, Фрейндлиха, Дубинина – Радужкевича, Темкина, Флори – Хаггинса, которые приведены в таблице 4.8. Модель Ленгмюра основана на том, что на поверхности катионита образуется мономолекулярный сорбционный слой и все активные места обладают равной энергией и энтальпией сорбции [177]. Модель Фрейндлиха применяют для описания сорбции на гетерогенной поверхности. Так как сорбционные центры по этой модели обладают различными величинами энергии, то, в первую очередь, происходит заполнение активных сорбционных положений с максимальной энергией [178]. Изотерма Дубинина – Радужкевича является более общей, чем изотерма Ленгмюра, так как она не предполагает гомогенности поверхности или постоянства адсорбционного потенциала и, как правило, она применяется для того, чтобы различить физическую и химическую адсорбцию [179]. Адсорбент-адсорбатные

взаимодействия учитываются в модели Темкина, допускающей, что теплота (функция температуры) адсорбции всех молекул в слое будет линейно уменьшаться по мере заполнения слоя [180]. Модель Флори – Хаггинса сформулирована на основе теории избыточной энергии Гиббса. В этой модели предполагается, что раствор является регулярным, а звенья цепей распределены равномерно по всему объему, поэтому данная теория применима лишь к умеренно концентрированным или полуразбавленным растворам [181].

Таблица 4.8 – Модели, применяемые для описания изотермы сорбции лантана из пульпы фосфогипса [182]

Модель	Уравнение	Линейная форма	Координаты
Ленгмюра	$Q = \frac{Q_{\infty} K_L c_p}{(1 + K_L c_p)}$	$\frac{c_p}{Q} = \frac{c_p}{Q_{\infty}} + \frac{1}{Q_{\infty} K_L}$	$\frac{c_p}{Q} = f(c_p)$
Фрейндлиха	$Q = K_F c_p^{\frac{1}{Q_{\infty}}}$	$\log Q = \log K_F + \frac{1}{Q_{\infty}} \log c_p$	$\log Q = f(\log c_p)$
Дубинина – Радужкевича	$Q = Q_{\infty} e^{-K_{D-R} \varepsilon^2}$	$\ln Q = \ln Q_{\infty} - K_{D-R} \varepsilon^2$	$\ln Q = f(\varepsilon^2)$
Темкина	$Q = \frac{RT}{K_T} \ln Q_{\infty} c_p$	$Q = \frac{RT}{K_T} \ln Q_{\infty} + \frac{RT}{K_T} \ln c_p$	$Q = f(\ln c_p)$
Флори – Хаггинса	$\frac{\theta}{c_p} = K_{F-H} (1 - \theta)^{Q_{\infty}}$	$\log \left( \frac{\theta}{c_p} \right) = \log K_{F-H} + Q_{\infty} \log(1 - \theta)$	$\log \left( \frac{\theta}{c_p} \right) = f(\log(1 - \theta))$

где  $Q$  – количество сорбируемого лантаноида, ммоль/г;

$Q_{\infty}$  – предельное количество сорбированного лантаноида (емкость монослоя), ммоль/г;

$c_p$  – равновесная концентрация лантаноида в растворе ммоль/дм<sup>3</sup>;

$K_L$  – константа изотермы Ленгмюра (сорбционного равновесия), характеризующая интенсивность процесса сорбции;

$K_F$  – константа изотермы Фрейндлиха;

$K_{D-R}$  – константа Дубинина – Радужкевича или коэффициент активности, связанный с энергией сорбции;

$\varepsilon$  – потенциал Поляни  $\varepsilon = RT \ln \left( 1 + \frac{1}{c_p} \right)$ ;

$R$  – универсальная газовая постоянная;

$T$  – температура в Кельвинах;

$K_T$  – константа Темкина, характеризующая теплоту адсорбции;

$K_{F-H}$  – константа Флори – Хаггинса, выражающая спонтанный характер сорбции;

$\theta = \frac{Q}{Q_{max}}$  – степень покрытия поверхности;

$Q_{max}$  – для катионита Purolite C150 составляет около 5,1 мг-экв/г.

### **Методика исследования кинетики сорбционного выщелачивания**

При исследовании кинетики ионного обмена использовали «метод ограниченного объема». Навеска ионита составляла 0,5 г (в пересчете на абсолютно сухую навеску), объем пульпы – 500 мл. Изменение объема системы в результате отбора проб для анализа не превышала 5 %, изменение концентрации металла в растворе в результате сорбции – 5 %. По результатам анализа строили первичные кинетические кривые в координатах  $F$  от  $t$  согласно уравнению.

$$F = \frac{Q_t}{Q_\infty} = f(t), \quad (4.5)$$

где  $F$  – степень достижения равновесия (степень завершенности процесса);

$Q_t$  и  $Q_\infty$  – соответственно количество сорбированных ионов в данный момент времени и к моменту достижения равновесия;

$t$  – время.

По первичным кинетическим кривым рассчитывали кинетические параметры процесса ионного обмена.

Лимитирующую стадию сорбции РЗЭ исследуемым катионитом определяли методом прерывания. Для этого процесс сорбционного выщелачивания прерывался через 120 минут, затем фазы разделялись на 24 часа. По окончании времени прерывания катионит вновь приводился в контакт с пульпой фосфогипса.

### **4.2 Ионные равновесия в растворе выщелачивания фосфогипса серной кислотой**

При взаимодействии фосфогипса с растворами серной кислоты различной концентрации помимо лантаноидов в раствор переходят и другие примеси, определяющие дальнейшую сорбцию: железо (III), алюминий (III), кальций (II), соединения водорастворимых фосфатов, фторидов и др. Поведение ионов РЗЭ при сорбции из раствора выщелачивания можно прогнозировать на основании известных свойств ионов и соединений элементов посредством результатов расчета ионных равновесий в растворах электролитов при любых концентрациях ионов металлов и значениях pH раствора.

Зависимости степени извлечения  $\text{Ln}^{3+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  и  $\text{F}^-$  от pH раствора выщелачивания фосфогипса представлены на рисунке 4.3, а в таблице 4.9 приведены их равновесные концентрации.

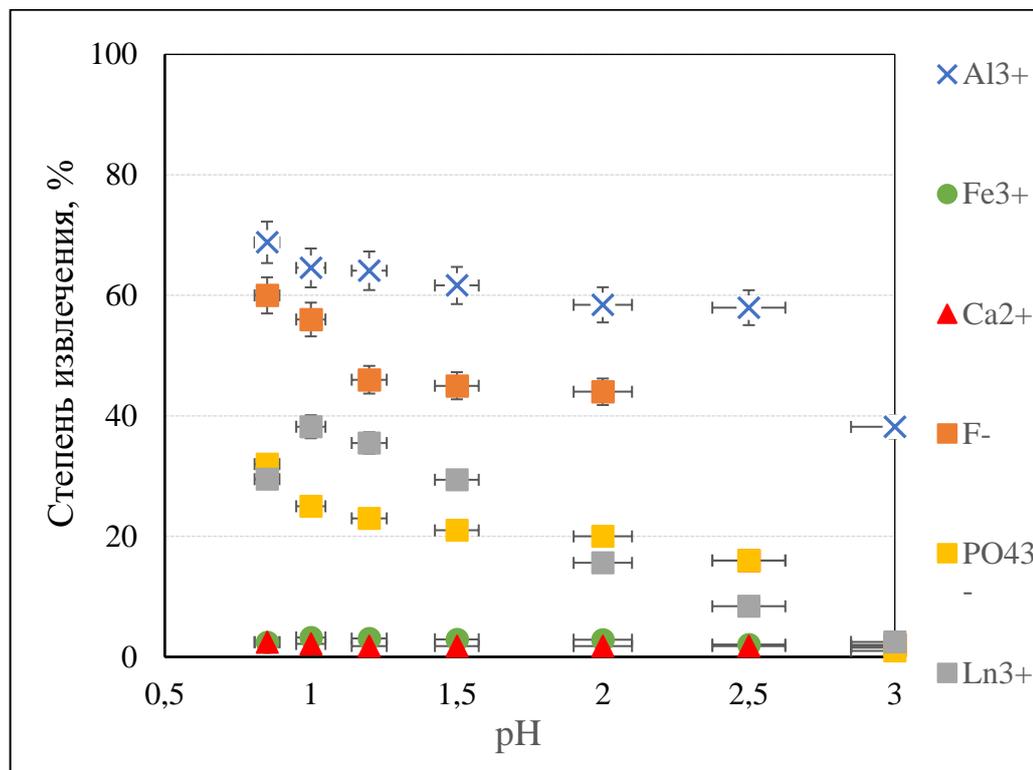


Рисунок 4.3 – Зависимость степени извлечения  $\text{Ln}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  и  $\text{F}^-$  от pH раствора после выщелачивания ФДГ АО «СУМЗ»

Таблица 4.9 – Содержание  $\text{Ln}^{3+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  и  $\text{F}^-$  в растворе выщелачивания ФДГ АО «СУМЗ» в зависимости от pH

pH раствора	Равновесная концентрация элементов в растворе, $10^{-3}$ г/дм <sup>3</sup>					
	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{Ln}^{3+}$	$\text{Al}^{3+}$	$\text{Fe}^{3+}$	$\text{PO}_4^{3-}$	$\text{F}^-$
0,85	902,7	302,1	14,6	5,9	380,5	98,8
1,0	792,9	441,5	13,7	5,2	365,2	90,9
1,2	672,6	387,1	13,6	4,9	331,9	85,3
1,5	665,5	306,5	13,1	4,7	325,1	81,5
2,0	664,9	189,8	12,4	4,6	311,9	80,3
2,5	665,8	54,1	12,3	3,36	296,3	35,2
3,0	663,8	10,2	8,1	2,5	7,7	16,8

Состояние ионов изучаемых элементов в сульфатных растворах отличается исключительной сложностью. Исследования растворов сульфатов РЗЭ показали, что в них, наряду с аква- и гидроксокомплексами, существуют и довольно устойчивые ацидокомплексы. Сравнительную устойчивость монокомплексов РЗЭ с различными

лигандами можно представить следующим рядом:  $Cl \approx NO_3 < SCN < S_2O_3 \approx SO_4 < F < CO_3 < PO_4$ . Методами ионного обмена на смолах, электропроводности и экстракции показано [54, 184–186], что при концентрации сульфат-ионов в растворах ниже  $0,03$  моль/дм<sup>3</sup> наиболее вероятно существование ионов типа  $LnSO_4^+$ , при ее повышении до  $1$  моль/дм<sup>3</sup> в растворе могут образовываться как положительно заряженные, так и нейтральные и анионные комплексы типа  $Ln(SO_4)_2^-$ ,  $Ln(SO_4)_3^{3-}$ . Образование отрицательно заряженных сульфатных комплексов РЗЭ объясняет факты повышения растворимости некоторых солей РЗЭ в растворах сульфатов щелочных металлов (иодатов, оксалатов и др.), а также сорбцию на анионитах.

В работе рассчитаны диаграммы распределения комплексных ионов в зависимости от значения рН системы и концентрации фонового электролита (сульфат-иона) в интервале  $0-0,1$  моль/дм<sup>3</sup>. Определены доли и состав комплексных ионов, преимущественно образующихся в растворах, в интервале значений рН от  $0,5$  до  $3,0$ . Содержание таких ионов в сульфатных растворах при рН= $1,0$  указано в таблице 4.9. Вычисление проводилось с использованием программы Spana [187]. Диаграммы, характеризующие распределение ионов в зависимости от содержания сульфат-ионов и кислотности раствора, приведены на рисунке 4.4. Установлено, что с увеличением концентрации сульфат-иона возрастает степень комплексообразования лантана. Интервал значений рН образования гидроксокомплексов металлов смещается в менее кислую область. Относительное сродство различных катионов к сульфокатионитам уменьшается в ряду: торий (IV) > лантаноиды (III) > железо (III) > алюминий (III) > кальций (II) > аммоний > натрий > водород. При этом присутствие в растворах сложного солевого состава анионов в разных соотношениях может существенно изменить этот ряд относительной сорбируемости катионов за счет образования различных комплексных соединений.

С фтором, сульфатным и фосфатным анионами катионы, присутствующие в растворе, образуют растворимые комплексные соединения, находящиеся в подвижном равновесии с плохо растворимыми солями, поэтому даже незначительное смещение такого равновесия может вызвать в системе образование осадка. Проведенные расчеты согласуются с известными экспериментальными результатами для серноокислых сред [188].

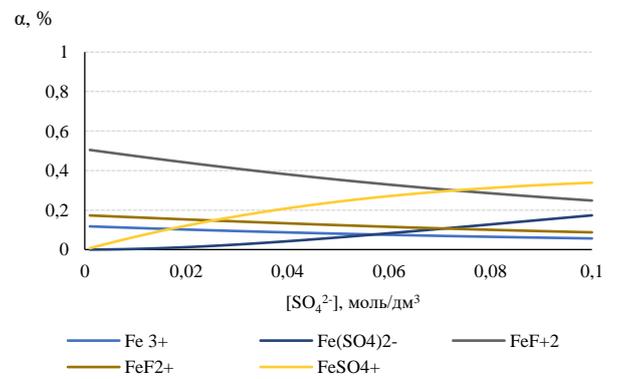
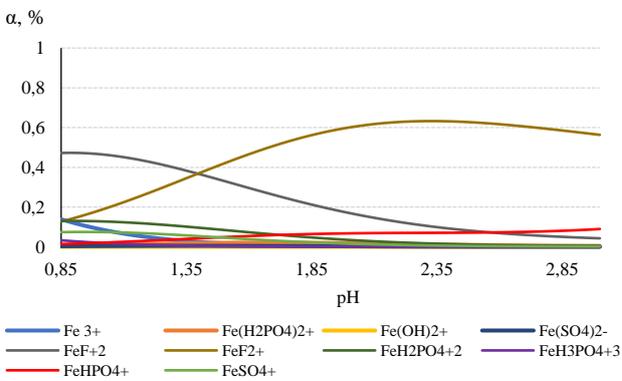
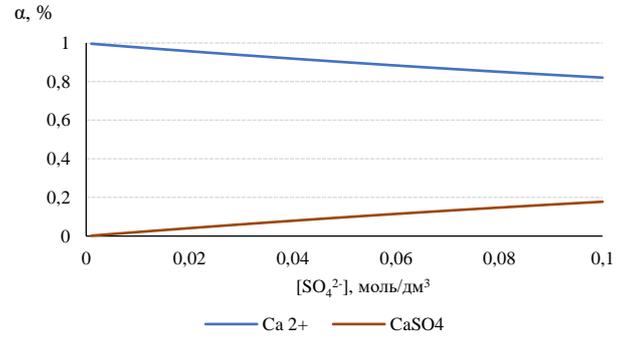
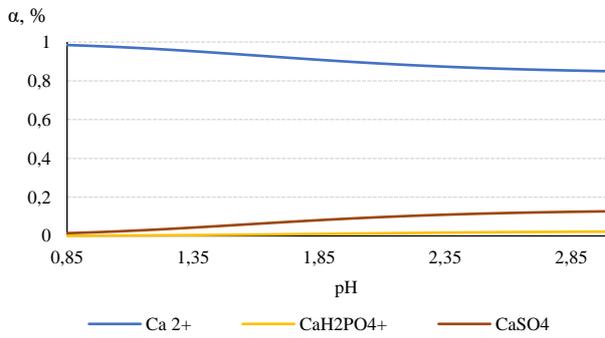
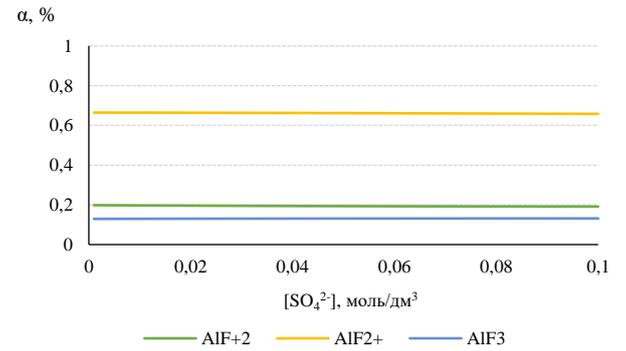
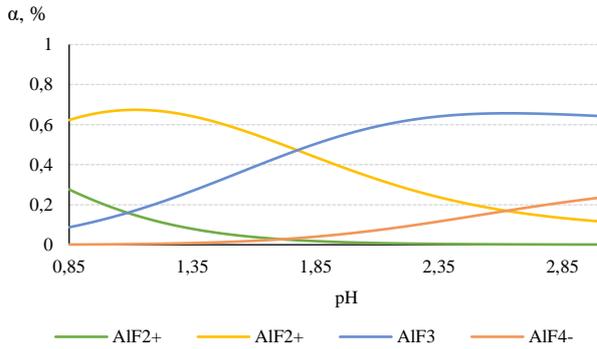
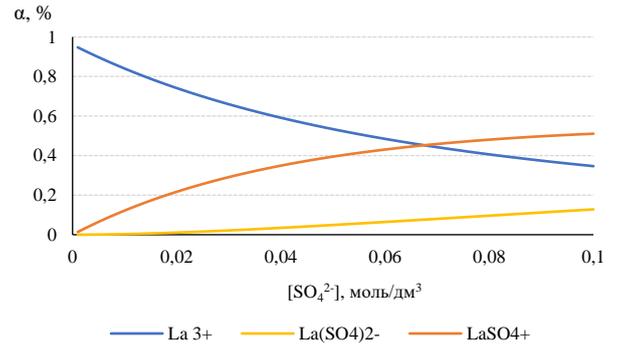
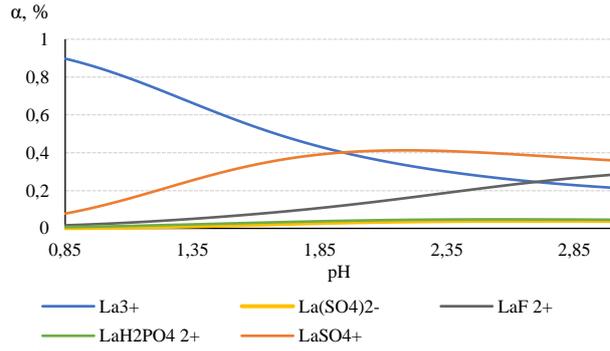


Рисунок 4.4 – Распределение ионных форм  $\text{Ln}^{3+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  в сульфатных растворах в зависимости от pH и концентрации  $\text{SO}_4^{2-}$

В соответствии с полученными данными в растворах с концентрацией  $[\text{SO}_4^+]$  от 0 до 0,1 моль/дм<sup>3</sup>, в области значений рН от 0,5 до 3,0, основной ионной формой исследуемых металлов в растворах, близких по химическому составу к сульфатным растворам выщелачивания фосфогипса, являются положительно заряженные ионы. Принимая во внимание химический состав жидкой части пульпы фосфогипса после выщелачивания серной кислотой и основываясь на данных таблицы 4.9, можно сделать вывод, что наибольшее влияние на сорбцию РЗЭ сульфокатионитом оказывают железо(III), алюминий и кальций. Вместе с тем высокое сродство сульфокатионитов к РЗЭ в сульфатных растворах, даже при их незначительном содержании, позволяет предполагать возможность эффективного концентрирования РЗЭ из растворов выщелачивания фосфогипса с их количественным извлечением на сульфокатионитах в выбранном значении рН.

### **4.3 Равновесие и кинетика сорбционного выщелачивания РЗЭ из пульпы фосфогипса**

#### **4.3.1 Равновесие сорбционного выщелачивания РЗЭ**

При кислотном и солевом выщелачивании для выведения извлекаемого металла из реакционного раствора используется сорбция на ионитах или активных углях, осуществляемая непосредственно из пульп. В англоязычной литературе применяют следующие обозначения таких сорбционных процессов: RIP (resin in pulp – «смола в пульпе») и RIL (resin in leach – «смола на стадии выщелачивания»). В первом случае ионообменная смола добавляется по окончании выщелачивания к насыщенному раствору без фильтрации пульпы для извлечения перешедшего в раствор компонента. Процесс RIL предусматривает введение ионита одновременно с выщелачивающим реагентом.

Достоинство метода RIP состоит в том, что ликвидируются дорогостоящие и трудоемкие операции декантации или фильтрации. Сорбцию из пульп, очевидно, можно использовать успешно в тех случаях, когда получение осветленных растворов связано с существенными трудностями. При использовании RIP устраняются также побочные процессы соосаждения или адсорбции извлекаемого компонента на поверхности твердой фазы, резко уменьшается расход воды на промывку кеков, а также, вследствие низких равновесных концентраций металлов в растворе, уменьшаются проблемы, связанные с утилизацией этих растворов [189].

В случае применения RIL сохраняется градиент концентрации ионов на межфазной границе и в объеме раствора на достаточно высоком уровне, что обеспечивается выводом продуктов выщелачивания из реакционной зоны в фазу ионита. Это приводит и к повышению скорости процесса (иногда очень существенно – в 2–3 раза [190]), и увеличивает степень извлечения металлов (на 10–20 %) [191]. Применение селективного к целевому компоненту сорбента обеспечивает увеличение скорости извлечения именно этого металла, что повышает избирательность процесса в целом. Использование RIL процесса (в русскоязычной литературе устоялся термин «сорбционное выщелачивание») приводит к снижению капитальных затрат вследствие использования того же самого оборудования для выщелачивания и сорбции. Кроме того, вследствие повышения эффективности выщелачивания, снижается технологическое время, сокращается объем необходимого оборудования, что ведет к существенной экономии производственных площадей и объемов производственных зданий [144].

Впервые сорбционное выщелачивание было применено в конце 40-х–начале 50-х гг. XX века в урановой промышленности США, а позднее СССР [134, 140]. Как было показано в работе [134], в высокоминерализованных растворах уран находится в катионной и анионной формах, соотношение между которыми зависит от концентраций аниона и урана, что определяет возможность использования для сорбции урана как катионитов, так и анионитов. В качестве катионита для сорбционного выщелачивания урана было предложено использовать катионит СГ-1, показавший большую сорбционную емкость по урану для извлечения его из серноокислых, азотноокислых и соляноокислых пульп. Для сорбции урана из серноокислых, фосфатных и карбонатных пульп применяли различные типы анионитов. В зависимости от солевого состава раствора и его избыточной кислотности было предложено использовать слабоосновные аниониты типа АН-2Ф, среднеосновные типа ЭДЭ-10П или сильноосновные четвертичные аммониевые основания типа АМ и АМП.

Первые исследования по сорбционному выщелачиванию золотосодержащих руд в нашей стране проводились И.Н. Плаксиным с сотрудниками. Дальнейшее развитие исследования данного процесса получили в работах Б.Н. Ласкорина и его сотрудников, которые разработали и внедрили в производство противоточную схему сорбционного выщелачивания золотосодержащих руд. [140, 141]. В этом процессе золото выщелачивается цианидами, а сорбция цианидных комплексов  $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$  из жидкой

фазы проводится анионитами или активным углем. В результате исследований и производственной работы установлено, что сорбционное выщелачивание ведет к значительному ускорению процесса растворения золота и сокращению продолжительности цианирования в 3 раза (8 ч вместо 24 ч), при этом потери золота с хвостами снизились с 1–1,2 до 0,8 г/т. Описан также способ катионообменной сорбции тиомочевинных комплексов золота и серебра из кеков цинкового производства и пиритных огарков [192].

В [152] приведены данные о сорбции молибдена из сернокислотной выщелоченной пульпы сильноосновным анионитом АМ при  $\text{pH}=2$ . Тейлор с соавторами сообщают [153] об извлечении ванадия из кеков выщелачивания, осуществляемом с помощью анионита при постоянном контроле  $\text{pH}$ , а также марганца из его оксидной руды с использованием смолы с иминодиацетатными хелатирующими функциональными группами ТР 207. Описана также [145] технология селективного извлечения меди аминокарбоксильным амфолитом АНКБ-35 из растворов кучного выщелачивания после осаждения ионов железа в виде гидроксида без отделения осадка. Подобный процесс, применительно к пульпам биовыщелачивания меди, рассматривается в [144]. Применение селективного к ионам меди сорбента позволяет снизить потери меди с железистым кеком вследствие частичного сорбционного растворения соосажденного гидроксида меди.

В [193] предлагается способ извлечения скандия и урана из отхода производства глинозема – красного шлама, содержащего в основном гидроксиды железа, кальция и алюминия, а также небольшие количества титана, ванадия, скандия, урана и тория [194]. Используется сернокислотное выщелачивание шлама, совмещенное с ионным обменом на амфолитах АФИ-21, АФИ-22, АФИ-24, селективных к ионам скандия и титана.

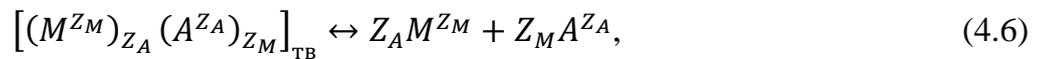
Метод RIP был предложен МакКевиттом и другими [146–150] для сорбции никеля и кобальта из хвостов автоклавного выщелачивания латеритной руды с целью снижения эксплуатационных затрат на отделение раствора выщелачивания от рудного остатка.

Стоит отметить и существующие ограничения в применении RIP и RIL для извлечения цветных и редких металлов. Основным из них является относительно невысокая термическая, химическая и механическая стабильность органических ионообменников. Увеличение количества циклов загрузка-отмывка-регенерация при использовании ионитов для переработки технологических объектов, содержащих

цветные и редкие металлы с более высокой концентрацией по сравнению с золотом или ураном, как следствие повышает нагрузку на смолу.

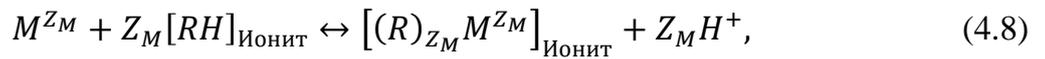
Как правило основная эффективная зона сорбции большинства ионообменников лежит в умеренно кислых или щелочных средах, вместе с тем для выщелачивания руд и отходов необходимо использование высоких концентраций кислот или щелочей, температуры или давления. Поэтому для осуществления сорбции из пульп необходимо введение реагентов, регулирующих кислотность (щелочи, карбонаты, гидроксиды, соли), которые добавляются по окончании процесса выщелачивания. Кроме того, в результате ионного обмена в растворе генерируются противоионы функциональных групп ионита. Все это приводит к увеличению ионной силы раствора, что отрицательно сказывается на полноте и избирательности сорбции.

В общем случае процесс растворения малорастворимого соединения, осуществляющегося вследствие постепенного смещения равновесия в сторону образования продуктов реакции, которое обеспечивается связыванием их матрицей ионита, можно представить следующими уравнениями:



В случае катионообменного растворения движущей силой процесса, описываемого уравнениями (4.6) и (4.7), является не только связывание катиона фазой ионита, но и возможность образования слабодиссоциирующего соединения между противоионами катионита и анионной составляющей выщелачиваемой фазы. При этом обеспечивается значительная полнота извлечения целевого компонента.

Особый интерес представляет процесс сорбционного кислотного выщелачивания при использовании ионита (катионита) в водородной форме, т.е. один и тот же реагент – катионит используется и для растворения (выщелачивания) материала, и для сорбции образовавшегося продукта. В данном случае осуществляется не только сорбция ионов металла, т.е. отвод их из зоны реакции, но генерируется и обратный диффузионный поток – приток эквивалентного количества реагента (ионов водорода) в зону реакции, что очевидно обеспечивает более быстрое и полное протекание процесса. Данный процесс можно описать уравнениями:



Поскольку сорбционное выщелачивание является совокупностью двух процессов (ионный обмен и кислотное растворение), на него влияют факторы, оказывающее воздействие на каждый из составляющих его процессов. Ранее было показано, что раствор выщелачивания фосфогипса представляет собой сложную солевую систему. На распределение ионов РЗЭ между жидкой фазой рабочего раствора и твердой фазой катионита сильно влияют катионы, вводимые в систему с исходным катионитом. В соответствии с рядом относительного сродства катионов к сульфокатиониту можно ожидать наиболее полного перехода ионов РЗЭ из рабочего раствора в твердую фазу сорбента при использовании катионита, предварительно насыщенного ионами аммония или водорода, и уменьшения сорбируемости ионов РЗЭ при использовании катионита, насыщенного многовалентными ионами.

Выбор той или иной формы катионита для извлечения РЗЭ из раствора выщелачивания фосфогипса будет определяться как возможностью образования в системе осадков плохо растворимых солей, приводящих к снижению степени извлечения РЗЭ, так и технологическими предпосылками по выбору растворов десорбции и регенерирующих ионит растворов, определяющих экономическую эффективность всего цикла сорбции-десорбции-регенерации.

Для изучения влияния типа противоиона была проведена серия экспериментов по выщелачиванию лантаноидов в зависимости от времени с использованием исследуемых катионитов Purolite C 150 и SGC 650 в различных формах:  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{H}^+$  (рисунок 4.5).

Ранее в работе [165] выявлено влияние основных технологических параметров на сорбцию лантаноидов из сернокислой пульпы фосфогипса сульфокатионитом в водородной форме, диапазоны варьирования которых представлены в таблице 4.10. При проведении экспериментов по влиянию противоионов оптимальное соотношение масс ионит:фосфогипс:раствор выщелачивания (V:m:V) соответствовало 2:10:50, pH процесса поддерживался около 1.

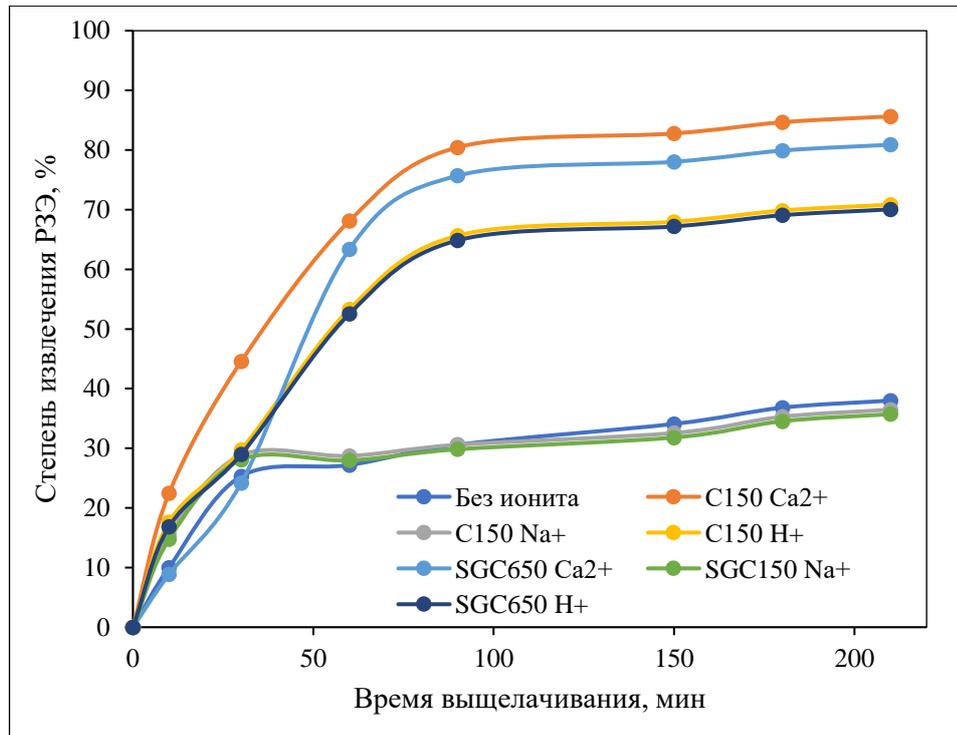


Рисунок 4.5 – Зависимость степени извлечения РЗЭ из сернокислой пульпы фосфогипса от времени при pH 1 в присутствии катионитов Purolite C 150 и SGC650 в Na<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, H<sup>+</sup> формах

Таблица 4.10 – Влияние параметров сорбции на степень извлечения РЗЭ катионитом Purolite C 150 из пульпы фосфогипса

Условия проведения опытов				Степень извлечения, %
Время контакта, час	Соотношение фосфогипс:раствор	Соотношение ионит:фосфогипс	Температура, °C	
1	1:5	1:5	20	52,2
2	1:5	1:5	20	62,2
3	1:5	1:5	20	72,8
7	1:5	1:5	20	80,7
9	1:5	1:5	20	81,0
5	1:3	1:5	20	60,1
5	1:6	1:5	20	73,3
5	1:7	1:5	20	74,0
5	1:9	1:5	20	74,1
5	1:5	1:5	40	73,8
5	1:5	1:5	60	74,4

Условия проведения опытов				Степень извлечения, %
Время контакта, час	Соотношение фосфогипс:раствор	Соотношение ионит:фосфогипс	Температура, °С	
5	1:5	1:5	80	74,9
5	1:5	1:3	20	51,5
5	1:5	1:4	20	75,0
5	1:5	1:6	20	74,8
5	1:5	1:7	20	71,1

Исходя из полученных данных, можно сделать следующие выводы:

– использование катионитов в  $\text{Na}^+$ -форме снижает степень извлечения РЗЭ из пульпы фосфогипса вследствие возможного образования труднорастворимых двойных сульфатов [195, 196] по реакции:



– лучшие показатели извлечения РЗЭ были достигнуты при использовании катионитов в  $\text{Ca}^{2+}$ -форме, что можно объяснить образованием малорастворимого сульфата кальция по реакции  $3\text{CaR}_2 + \text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3 = 2\text{LnR}_3 + 3\text{CaSO}_4$ . Образование нерастворимого осадка сдвигает равновесие вправо;

– для катионитов в  $\text{H}^+$ -форме степень извлечения при наступлении равновесия увеличивается с 30 до 65 %, что позволяет эффективно использовать их в процессе сорбционного выщелачивания РЗЭ из фосфогипса, поскольку в процессе сорбции образуется серная кислота, которая увеличивает переход элементов в раствор.

Для дальнейших исследований был выбран катионит Purolite C 150, как проявляющий большее сродство к РЗЭ: максимальное насыщение составило 41,5 мг/г против 39,7 мг/г у SGC 650. Полученные результаты хорошо согласуются с литературными данными [197]. Макропористые катиониты за счёт развитой внутренней поверхности и большого количества пор обладают большей избирательностью при сорбции РЗЭ по сравнению с их гелевыми аналогами. Сильноштитые сульфокатиониты главным образом из-за ситового эффекта хуже сорбируют большие гидратированные и полимеризованные ионы ( $\text{Al}$ ,  $\text{Fe(III)}$ ,  $\text{Ln(III)}$  и др.).

Дополнительно были проведены исследования по изучению зависимости сорбируемости ионов  $\text{La}^{3+}$  при сорбционном выщелачивании фосфогипса с использованием катионита Purolite C 150 в разных солевых формах ( $\text{H}^+$  и  $\text{Ca}^{2+}$ ) от pH раствора в пределах от 0,5 до 2,5, регулируемого добавлением раствора серной кислоты. Из приведенных на рисунке 4.6 зависимостей видно, что, хотя емкость катионита в  $\text{Ca}^{2+}$  форме по  $\text{La}^{3+}$  при pH=1,0 выше, она сильно зависит от кислотности среды и снижается практически на 40 % уже при pH=1,5. Емкость катионита в  $\text{H}^+$ -форме по лантану в диапазоне pH от 1,0 до 2,5, напротив, практически не меняется.

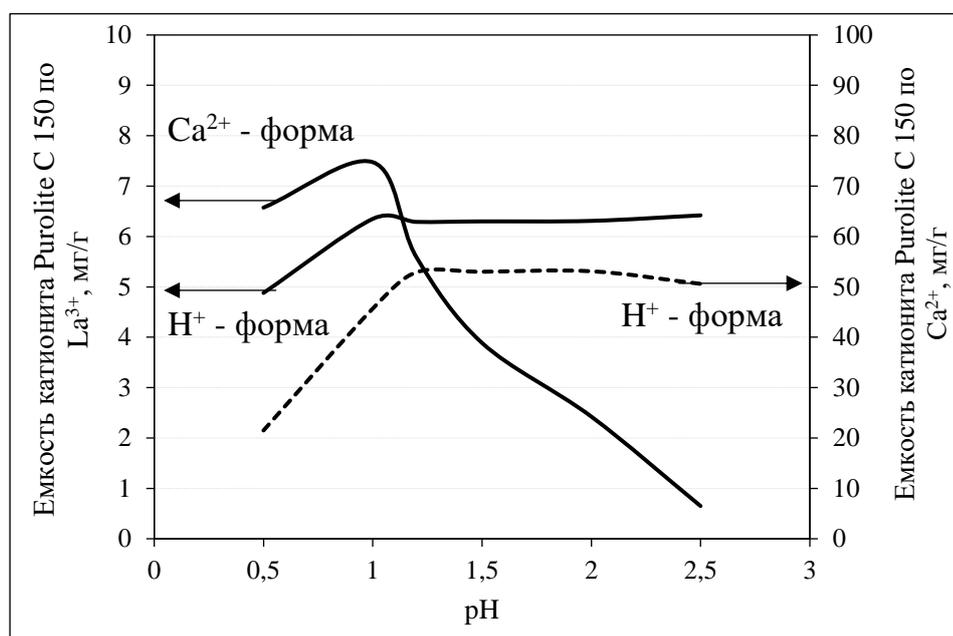


Рисунок 4.6 – Зависимость сорбируемости ионов  $\text{La}^{3+}$  и  $\text{Ca}^{2+}$  при сорбционном выщелачивании фосфогипса с использованием катионита Purolite C 150 в разных солевых формах ( $\text{H}^+$  и  $\text{Ca}^{2+}$ ) от кислотности раствора

Также установлено, что при начальном значении pH=1,0 пульпы фосфогипса, катионит в  $\text{H}^+$  форме обеспечивает практически постоянную кислотность в отличие от катионита в  $\text{Ca}^{2+}$ . В присутствии катионита в  $\text{H}^+$  форме pH пульпы увеличивается с 1,0 до 1,2 за 1 час и до 1,5 за 3 часа, тогда как для катионита в  $\text{Ca}^{2+}$  эти значения составили 1,7 и 2,5 соответственно. Этот эффект, по-видимому, обеспечивается постоянным притоком в систему ионов водорода и выведению из системы в фазу катионита лантаноидов согласно уравнению (4.8). Несмотря на то, что емкость катионита в  $\text{H}^+$ -форме по РЗЭ в кислой области ниже, чем  $\text{Ca}^{2+}$ -форме, эффективность сорбционного выщелачивания

при использовании катионита в кислой форме предпочтительнее, что связано организацией и технико-экономическими условиями организации процесса.

Изотерма сорбции лантана на катионите Purolite C 150, полученная в соответствии с методикой 4.1.3, представлена на рисунке 4.7.

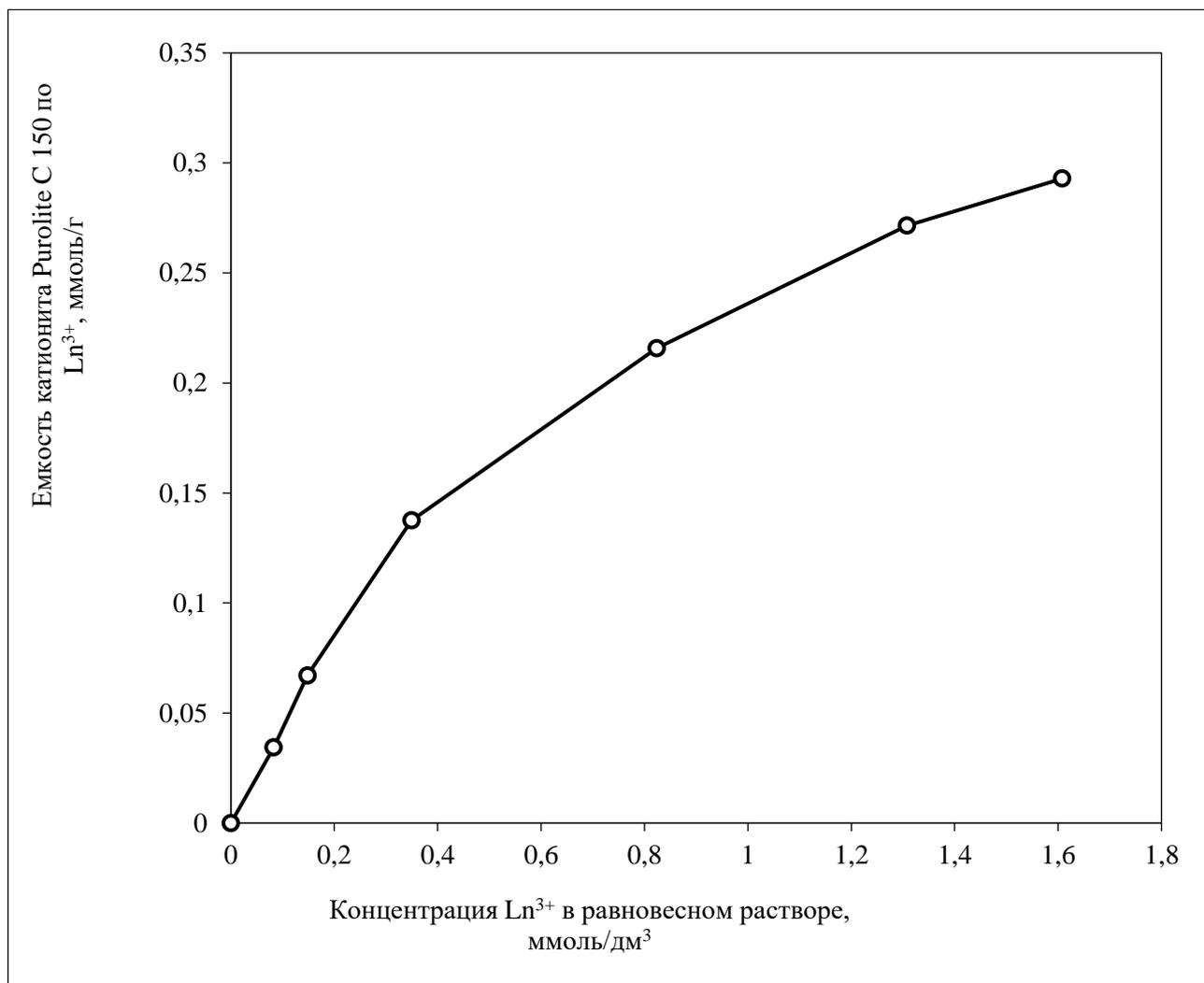


Рисунок 4.7 – Изотерма сорбции лантаноидов на Purolite C 150 из сернокислой пульпы фосфогипса при pH равном 1

Изотерма сорбции лантаноидов имеет характер выпуклой изотермы, что качественно свидетельствует о высоком сродстве ионита к данному виду поглощаемых ионов. Анализ данных по растворимости в воде двойных сульфатов РЗЭ с натрием и калием [198, 199] показывает, что при соответствующих концентрациях РЗЭ и щелочных элементов, двойные сульфаты таких элементов как церий, лантан и неодим могут выпадать в осадок. При этом кристаллы фосфогипса могут служить в качестве

изоструктурной подложки при их кристаллизации. Нельзя исключать и процесс образования сульфата кальция, что приводит к снижению содержания сульфат ионов, а, следовательно, к улучшению условий сорбции лантаноидов. Похожие результаты согласуются с результатами работы [200], в которой изучалась сорбция из модельных растворов аналогичного состава сернокислого раствора выщелачивания фосфогипса. Помимо исследуемых форм катионита, изучалась сорбция лантаноидов катионитами, переведенными в аммонийную форму, а также насыщенными алюминием и железом. Показано, что наибольшую емкость имеют катиониты в водородной, аммонийной и кальциевой формах, причем при увеличении соотношения ионит:раствор наблюдалось образование осадка при использовании фракций катионита, предварительно насыщенных ионами водорода или кальция.

По уравнениям термодинамических моделей (таблица 4.8) построены линейные формы изотермы сорбции лантана на катионите Purolite C 150 в  $H^+$ -форме при температуре 25 °C и pH=1,0, которые представлены на рисунке 4.8. По значениям коэффициентов  $a$  и  $b$  уравнения прямой  $y=ax+b$  можно рассчитать основные термодинамические параметры сорбционного равновесия согласно таблице 4.11.

Таблица 4.11 – Формулы расчета термодинамических параметров линейных моделей сорбционного равновесия по значениям коэффициентов  $a$  и  $b$

Параметр	Модель				
	Ленгмюра	Фрейндлиха	Дубинина – Радушкевича	Темкина	Флори – Хаггинса
Предельная емкость $Q_\infty$ , моль/кг	$\frac{1}{a}$	$\frac{1}{a}$	$e^b$	$e^{\frac{RTb}{KT}}$	$a$
Константа ионообменного равновесия модели $K$	$\frac{1}{bQ_\infty}$	$10^b$	$-a$	$\frac{RT}{a}$	$10^b$

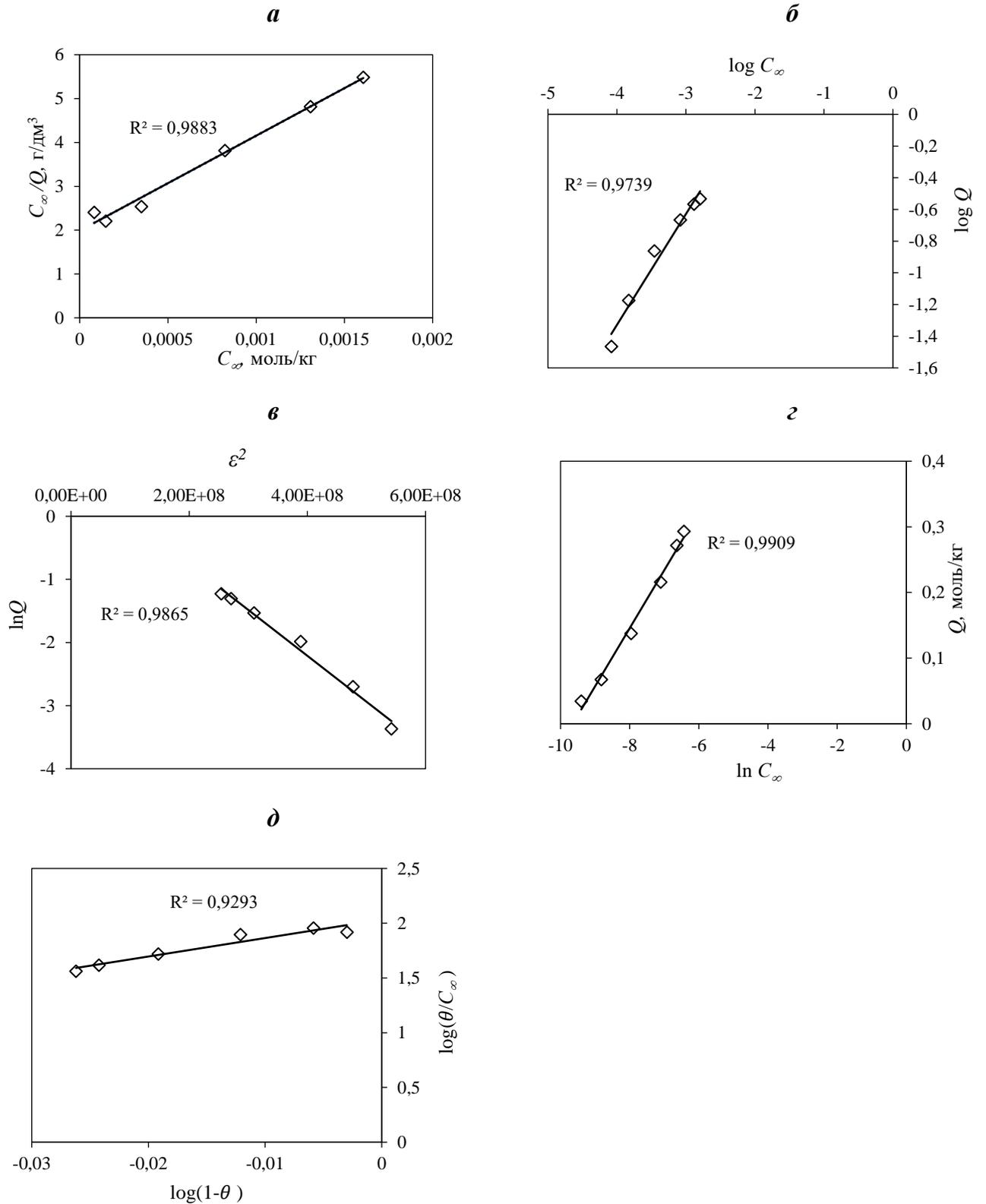


Рисунок 4.8 – Линейная форма изотермы сорбции по уравнению Ленгмюра (а), Фрейндлиха (б), Дубинина – Радужкевича (в), Темкина (г), Флори – Хаггинса (д)

В таблице 4.12 приведены рассчитанные графическим способом параметры выбранных моделей. Данные по сорбции лантана для Purolite C 150 удовлетворительно ( $R^2 > 0,9$ ) описываются прямыми линиями и могут быть применены для описания процесса сорбции и расчета термодинамических параметров.

Из сравнения данных таблицы 4.12 видно, что для описания сорбции La катионитом лучше всего подходит модель Темкина (наибольшее значение коэффициента корреляции  $R^2$ ).

Таблица 4.12 – Значение параметров изотермы сорбции лантана на катионите Purolite C 150 по уравнениям Ленгмюра, Фрейндлиха, Дубинина – Радушкевича, Темкина, Флори – Хаггинса

Модель	Коэффициент корреляции, $R^2$	Величина полной обменной емкости, $Q_\infty$ , ммоль/г	Константа обмена, К	Энергия Гиббса, $\Delta G^\circ$ , кДж/моль
Модель Ленгмюра	0,9739	0,46	902,54	-16,86
Модель Фрейндлиха	0,9883	1,43	29,57	-8,39
Модель Дубинина – Радушкевича	0,9865	2,01	$7 \cdot 10^{-9}$	46,52
Модель Темкина	0,9909	1,08	28026,83	-25,37
Модель Флори – Хаггинса	0,9293	16,85	107,72	-11,59

Модель Флори – Хаггинса не может быть использована для описания процесса сорбции лантана ввиду низкого значения корреляции линейной зависимости ( $R^2=0,9293$ ).

В модели Дубинина – Радушкевича, несмотря на достаточно высокое значение коэффициента корреляции  $R^2=0,9865$ , значения константы ионообменного равновесия  $K_{D-R}=7 \cdot 10^{-9}$  и энергии Гиббса ионного обмена  $\Delta G^\circ=46,52$  кДж/моль указывают на невозможность самопроизвольного протекания данного процесса. Положительная энергия Гиббса характеризует направление процесса противоположного сорбционному извлечению лантана в данной системе. В связи с отмеченным можно сделать заключение о невозможности использования этой модели для описания процесса сорбции лантана.

Высокое значение константы ионного обмена  $K_T=28026,83$  в уравнении Темкина не является характерным для химических процессов и реакций ионного обмена. Полученное значение полной емкости анионита  $Q_\infty=1,08$  моль/кг отличается от значения емкости, достигнутой из модельных растворов сложного солевого состава и равной

1,5–2,0 моль/кг ионообменной смолы [162, 201]. Это указывает на то, что данная модель также не может быть использована для описания процесса сорбции лантана катионитом. При использовании модели Ленгмюра минимальное значение полной емкости катионита – 0,46 моль/кг и относительно невысокий коэффициент корреляции  $R^2=0,9739$  в совокупности не дают оснований для утверждения адекватности ее использования при описании процесса сорбционного выщелачивания РЗЭ из фосфогипса.

Из всех рассмотренных моделей наиболее оптимальной для описания исследуемого процесса является модель Фрейндлиха. Значение энергии Гиббса  $\Delta G$  составило 8,39 кДж/моль, а константы ионного обмена  $K_F=29,57$  указывают на самопроизвольный процесс сорбционного поглощения ионов лантана. Рассчитанное значение полной емкости катионита 1,43 моль/кг, удовлетворительно коррелируется со значением емкости катионита 1,5–2,0 моль/кг.

Исходя из имеющихся литературных данных [202] логично было бы предполагать, что сорбция РЗЭ сульфокатионитом, в котором, как правило, все активные центры сорбции обладают равной энергией и энтальпией сорбции, будет описываться изотермой Ленгмюра. Полученные в работе данные в пользу модели Фрейндлиха подтверждают влияние на процесс сорбции стадии выщелачивания и возможности перехода катионита в ионные формы, обладающие различной энергией и энтальпией сорбции.

Проведенный на основе полученной изотермы сорбции графический расчет (рисунок 4.9), показывает, что для извлечения РЗЭ из сернокислой пульпы фосфогипса при  $pH=1,0$  требуется три последовательных контактирования с катионитом при следующих характеристиках: степень насыщения ионита – 39,3 мг/г, соответствующая 95 % от предельной емкости сорбента; остаточная емкость – 2,3 мг/г; конечная и исходная концентрация ионов РЗЭ в растворе – 12 мг/дм<sup>3</sup> и 500 мг/дм<sup>3</sup> соответственно.

#### **4.3.2 Кинетика сорбционного выщелачивания РЗЭ из фосфогипса**

Кинетика сорбции катионов металлов на сильнокислотных сульфокатионитах из различных электролитов исследована достаточно подробно и описана в научной литературе. В то же время кинетика сорбционного выщелачивания катионов металлов, в т.ч. редкоземельных, изучена недостаточно. Это связано, в первую очередь, с тем, что процесс сорбционного выщелачивания состоит из двух стадий: выщелачивание металла из твердой фазы в жидкую и, собственно, сам акт ионообменного поглощения иона.

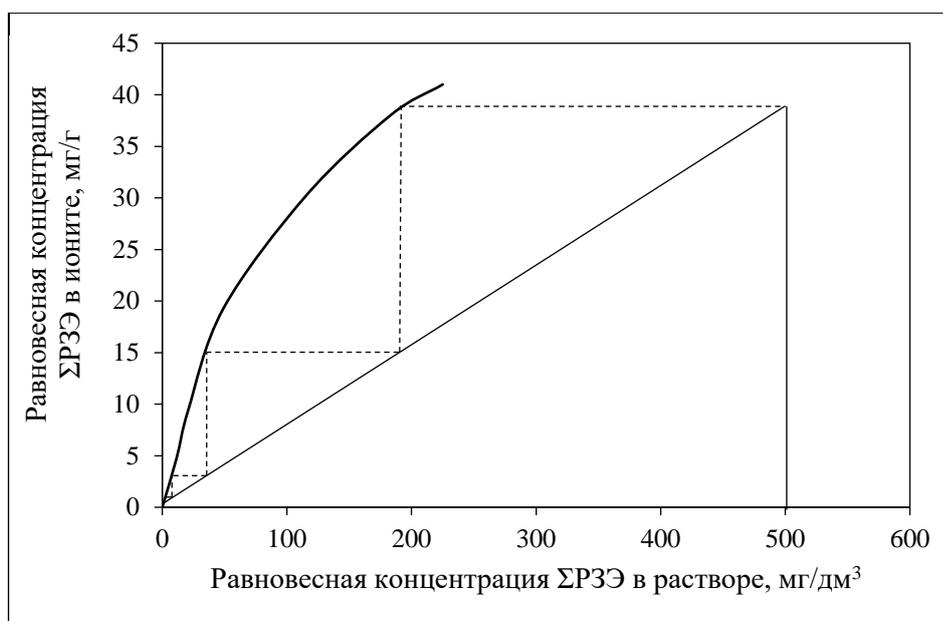


Рисунок 4.9 – Расчет числа ступеней сорбции по изотерме сорбции  $\Sigma PЗЭ$  на Purolite C 150 из сернокислой пульпы фосфогипса при pH=1,0.

Математический аппарат, описывающий кинетику сорбции, достаточно сложный, поэтому на практике используют уравнения, полученные при решении дифференциальных уравнений изотопного обмена. Одним из условий использования этих уравнений является постоянство концентрации ионов металлов в растворе. Достичь этого условия в условиях сорбционного выщелачивания невозможно. Выщелачивание нескольких ионов из твердой фазы делает систему многокомпонентной, что также будет оказывать влияние на кинетику сорбции основного компонента. Для корректного описания кинетики сорбционного выщелачивания необходимо решать систему дифференциальных уравнений, описывающих диффузию ионов металлов как из твердой фазы в раствор, так и из раствора в фазу катионита. Указанная задача является исключительно сложной, представляющей самостоятельный интерес и в настоящей работе не рассматривается. Целью настоящей работы является исследование влияния наличия твердой фазы и процесса механоактивации на скорость извлечения PЗЭ из сернокислотных сред сульфокатионитами.

Представленные на рисунке 4.7 кривые извлечения PЗМ из пульпы фосфогипса, показывают, что кинетика сорбционного выщелачивания будет определяться как закономерностями перехода ионов металлов в раствор, так и скоростью ионного обмена.

Надежные данные о том или ином механизме дает метод прерывания или метод «кинетической памяти» [203]. Он заключается во временном прерывании ионного обмена

с определением концентрации поглощаемого иона в фазе сорбента. В случае диффузии в геле градиенты концентрации в зерне выравниваются в течение времени прерывания контакта ионита и раствора, т.е. когда обмен не происходит. Поэтому после возобновления контакта скорость обмена оказывается большей, чем перед прерыванием опыта. Возрастание скорости, таким образом, служит доказательством внутридиффузионной кинетики.

Для установления лимитирующей стадии процесса сорбции были проведены опыты с прерыванием контакта ионита и раствора. Для этого изучали кинетику ионного обмена из модельного сульфатного раствора и пульпы фосфогипса (рН=1,0), содержащих  $0,5 \text{ г/дм}^3$  лантана и  $1,0 \text{ г/дм}^3$  кальция. Методика экспериментов описана в разделе 4.1.3.

Результаты опытов с прерыванием прерывания контакта фаз представлены на рисунке 4.10. Как видно из представленных зависимостей, сорбция лантана из модельного раствора носит внутридиффузионный характер. Эти результаты согласуются с данными работ по изучению кинетики сорбции редкоземельных металлов [204–207]. При сорбции ионов лантана из пульпы фосфогипса прерывание не оказывает заметного влияния на скорость его сорбции. Отсутствие эффекта «диффузионной памяти» свидетельствует об ином характере кинетики сорбции.

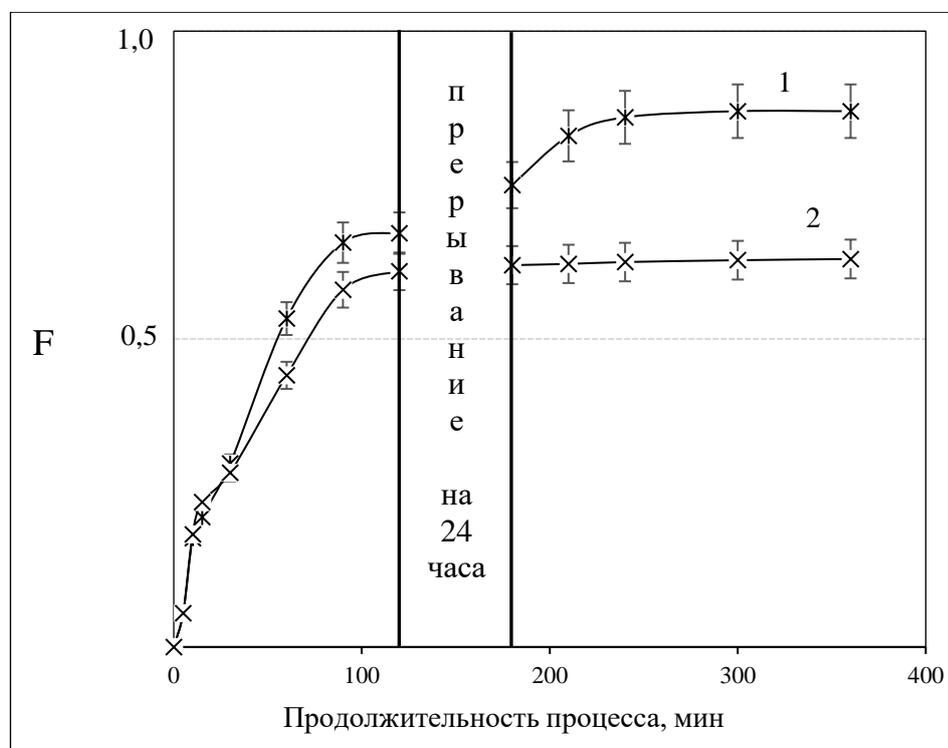


Рисунок 4.10 – Кинетические кривые сорбции лантана из модельного раствора (1) и пульпы фосфогипса (2) с прерыванием контакта фаз

Результаты опыта по влиянию процесса прерывания на кинетику сорбции лантана из пульпы, по видимости, объясняются протеканием ионного обмена в режиме пленочной кинетики [162]. Это связано с наличием в системе твердой фазы, которая затрудняет процесс массообмена на границе ионит-раствор. Твердые частицы гипса повышают вязкость реакционной массы, что приводит к снижению скорости движения раствора относительно поверхности зерен ионита. Это вызывает увеличение эффективной толщины диффузионного слоя  $\delta$ , которая обратно пропорциональна величине потока ионов из объема реакционной массы к поверхности зерна ионита в соответствии с выражением:

$$i = \frac{D}{\delta}(C^0 - C'), \quad (4.11)$$

где  $D$  – коэффициент диффузии ионов в растворе;  
 $\delta$  – эффективная толщина диффузионного слоя;  
 $C^0$  – концентрация ионов в объеме раствора;  
 $C'$  – концентрация ионов на границе с ионитом.

Как было показано в главе 3 на эффективность процесса извлечения РЗЭ из фосфогипса влияет предварительная механоактивация. Для оценки вклада в общую кинетику процесса предварительной механоактивации были проведены исследования по сравнению степени выщелачивания и сорбционного выщелачивания неактивированного и активированного фосфогипса от времени. Активация навески фосфогипса проведена в течение 30 минут при соотношении Т:Ж=1:5. Далее рН пульпы доводили до 1 раствором серной кислоты и выщелачивали РЗЭ в течении 90 минут, отбирая пробы для анализа через соответствующие промежутки времени. В опытах по сорбционному выщелачиванию дополнительно вносилась навеска катионита при соотношении ионит:фосфогипс = 1:5, рН в этом случае корректировалось по необходимости.

Из представленных на рисунке 4.11 данных видно, что предварительная механоактивация оказывает влияние на кинетику как выщелачивания так и сорбционного выщелачивания лантана из фосфогипса.

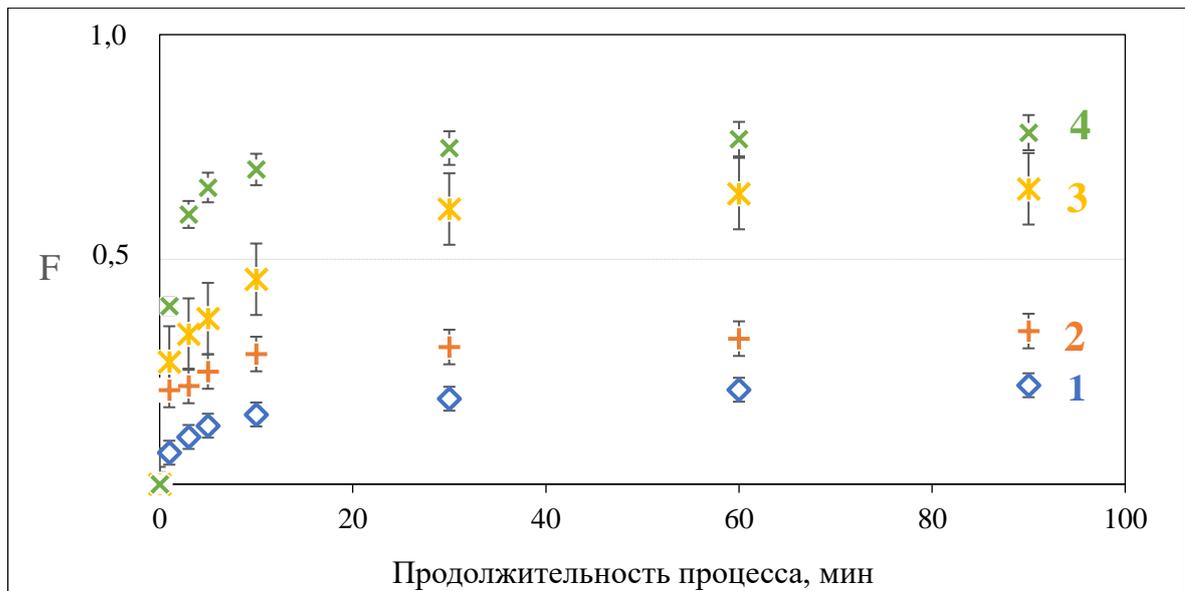


Рисунок 4.11 – Кинетические кривые выщелачивания (1, 2) и сорбционного выщелачивания (3, 4) РЗЭ из пульпы фосфогипса без активации (1, 3) и с предварительной активацией (2, 4)

### 4.3.3 Десорбция РЗЭ из насыщенного сульфокатионита

Десорбцию осуществляли растворами солей натрия, аммония и кальция с концентрацией от 100 до 800 г/дм<sup>3</sup>. Объем ионита, использовавшийся при десорбции – 5 мл. Скорость подачи элюирующего раствора составляла 1 удельный объем ионита в час.

Соли натрия и аммония достаточно часто используются в качестве элюентов РЗЭ из ионитов различного класса. Имеются сведения и о возможности использования солей кальция в качестве десорбирующих растворов для извлечения редких земель из насыщенных сульфокатионитов [208].

Ниже на рисунках 4.12 и 4.13 представлены зависимости степени десорбции суммы РЗЭ от типа и концентрации элюента. Преимущество нитрата аммония заключается в том, что на следующих стадиях предполагается использование аммиака и аммиачных солей как реагентов-осадителей коллективных концентратов РЗЭ. Для хлоридных растворов лучшие показатели у кальция. Очевидно, что двухвалентный кальций замещает РЗЭ в насыщенном ионите более эффективно, чем одновалентные Na<sup>+</sup> и NH<sub>4</sub><sup>+</sup>. В таблице 4.13 приведены данные по концентрациям основных элементов в десорбатах после использования растворов NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> и CaCl<sub>2</sub>.

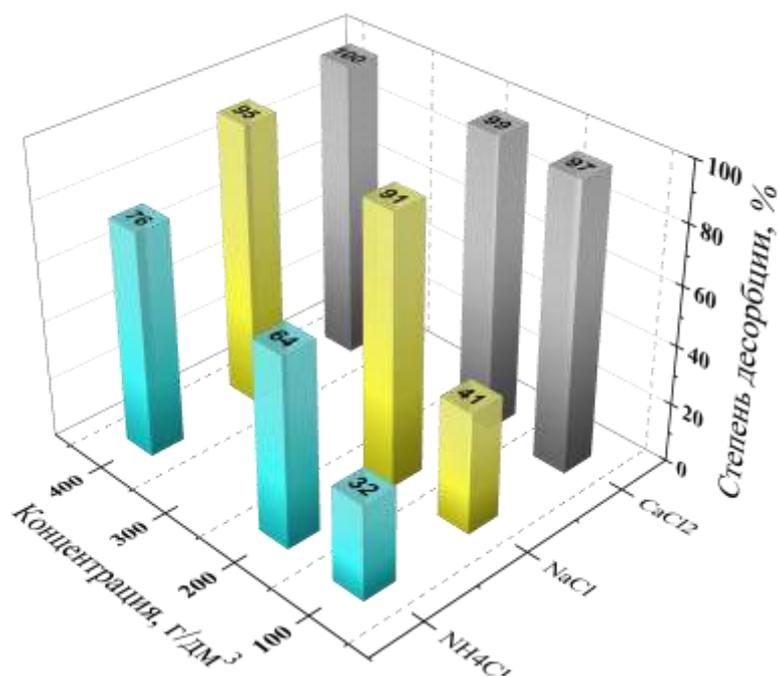


Рисунок 4.12 – Зависимость степени десорбции РЗЭ из фазы катионита растворами NH<sub>4</sub>Cl, NaCl, CaCl<sub>2</sub> различной концентрации

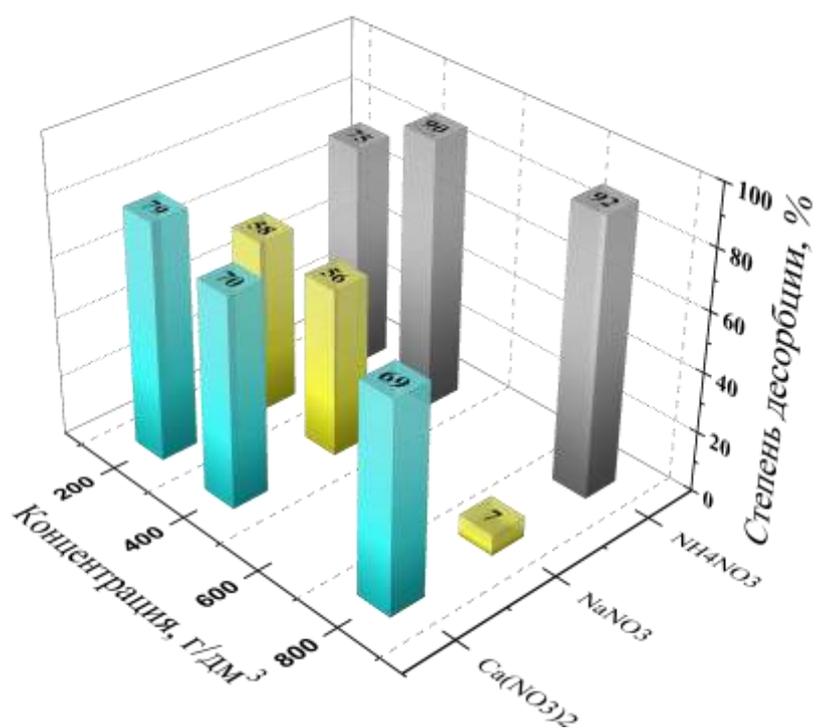
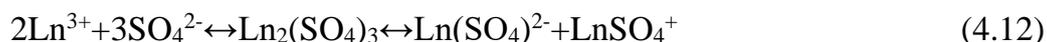


Рисунок 4.13 – Зависимость степени десорбции РЗЭ из фазы катионита растворами NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>, NaNO<sub>3</sub>, Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> различной концентрации

Таблица 4.13 – Влияние концентрации растворов  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  и  $\text{CaCl}_2$  на десорбцию основных исследуемых элементов

	Концентрация раствора десорбции, г/дм <sup>3</sup>			
	100	200	400	800
Основные элементы	$\text{NH}_4\text{NO}_3$			
Ca	1,87	2,35	3,69	5,06
Al	0,01	0,01	0,01	0,02
Fe	0,02	0,03	0,04	0,06
$\Sigma\text{PЗЭ}$	0,32	0,78	1,42	2,20
	$\text{CaCl}_2$			
	100	200	300	400
Al	0,01	0,02	0,02	0,02
Fe	0,17	0,29	0,48	0,94
$\Sigma\text{PЗЭ}$	0,96	1,82	2,42	1,69

Сульфатные растворы для десорбции в работе не применялись из-за некоторых особенностей и сложностей процесса, обусловленных характерной способностью сульфатов РЗЭ образовывать метастабильные пересыщенные растворы. Равновесие в таких системах может наступать в течение длительного времени и описывается уравнением:



Полученные растворы после десорбции оказались весьма неустойчивыми. Наблюдалось образование мелкокристаллических осадков труднорастворимых двойных сульфатов РЗМ и сульфата кальция. При проведении эксперимента в динамическом режиме кристаллизация начиналась уже в слое катионита, что резко снижало эффективность процесса.

На процесс десорбции оказывает влияние и скорость элюирования. Для изучения скорости пропускания растворов на степень десорбции РЗЭ из насыщенного ионита были выбраны два раствора-лидера, показавшие наибольшую эффективность в описанных опытах. На рисунках 4.14 и 4.15 представлены выходные кривые десорбции РЗЭ растворами хлорида кальция и нитрата аммония с концентрацией 200 и 500 г/дм<sup>3</sup>.

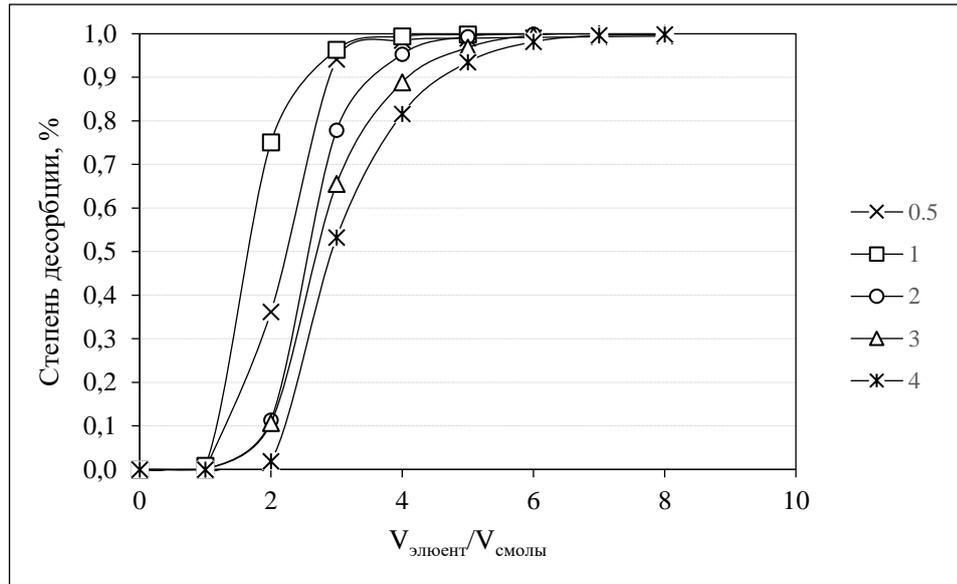


Рисунок 4.14 – Выходные кривые десорбция РЗЭ с фазы насыщенного ионита раствором  $\text{CaCl}_2$  с концентрацией 200 г/дм<sup>3</sup>, в зависимости от скорости элюирования, уд.об./ч: 0,5, 1, 2, 3, 5

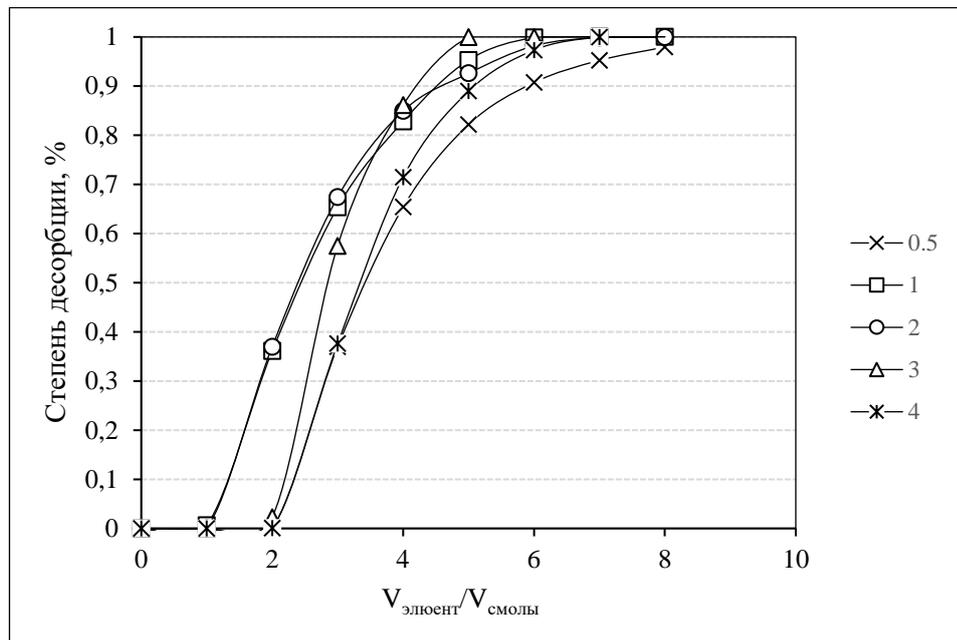


Рисунок 4.15 – Выходные кривые десорбция РЗЭ с фазы насыщенного ионита раствором  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  с концентрацией 500 г/дм<sup>3</sup>, в зависимости от скорости элюирования, уд.об./ч: 0,5, 1, 2, 3, 5

Из полученных зависимостей видно, что оба раствора являются эффективными элюентами, а изменение скорости подачи десорбирующего раствора оказывает

незначительное влияние на динамику десорбции. Рекомендованная скорость подачи десорбирующего раствора при использовании хлорида кальция 1 уд.об./ч, нитрата аммония 3 уд.об./ч.

Как было отмечено в предыдущих разделах для эффективного осуществления процесса сорбционного выщелачивания необходимо использовать катионит в кислой форме. Поэтому должна быть осуществлена конверсия ионита из  $\text{NH}_4^+$ -формы в  $\text{H}^+$ -форму. В процессе конверсии происходит доизвлечение РЗЭ и основных примесей, что позволяет наиболее полно использовать емкость катионита при дальнейшей сорбции. На рисунках 4.16–4.19 представлены выходные кривые десорбции ионов  $\text{NH}_4^+$ , растворами серной кислоты различной концентрации. Объем ионита во всех опытах был равен 5 мл.

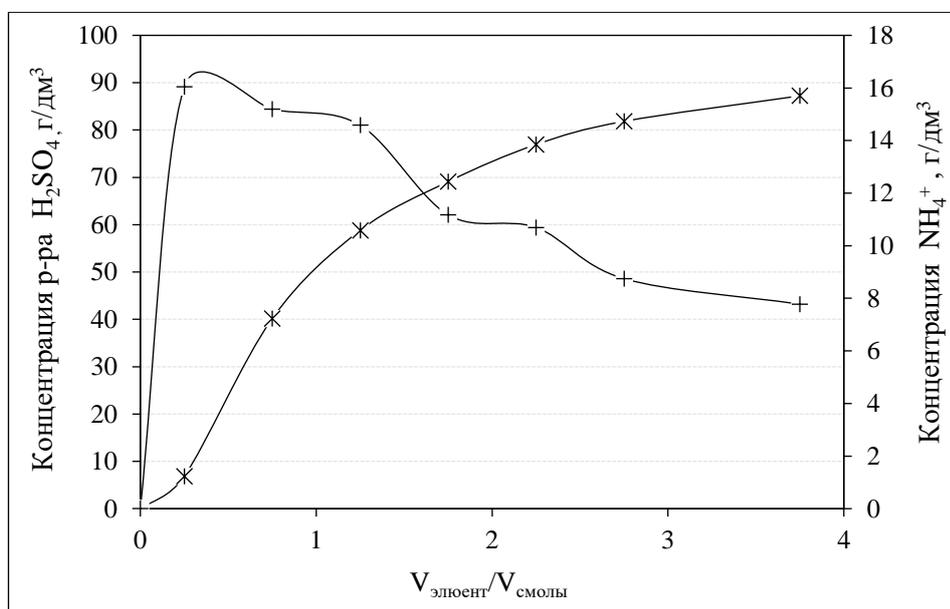


Рисунок 4.16 – Выходные кривые десорбции ионов  $\text{NH}_4^+$ , раствором  $\text{H}_2\text{SO}_4$  – 90 г/дм<sup>3</sup>, скорость элюирования – 2 уд.об/ч

Как видно из рисунка 4.16, концентрации серной кислоты в 90 г/дм<sup>3</sup> недостаточно для полного вымывания ионов  $\text{NH}_4^+$  из фазы ионита. Полученные данные хорошо согласуются с теорией обмена однозарядных ионов на сильнокислотных катионитах. Сульфогруппы катионита Purolite C 150 имеют большее сродство к ионам  $\text{NH}_4^+$ , чем к ионам  $\text{H}^+$ . Для интенсификации процесса необходимо увеличивать концентрацию  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

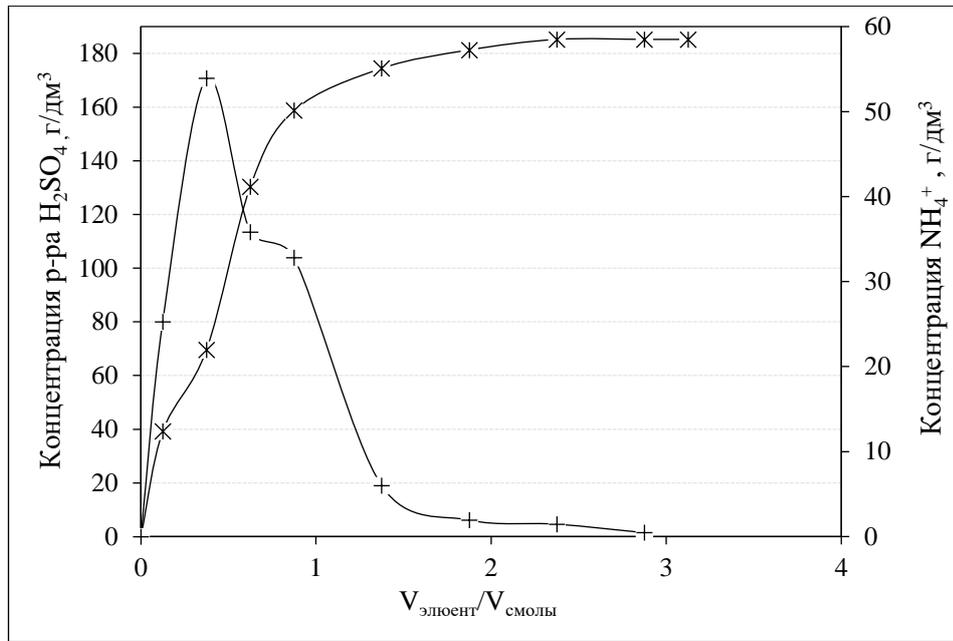


Рисунок 4.17 – Выходные кривые десорбции ионов  $\text{NH}_4^+$ , раствором  $\text{H}_2\text{SO}_4$  –  $190 \text{ г/дм}^3$ , скорость элюирования – 2 уд.об/ч.

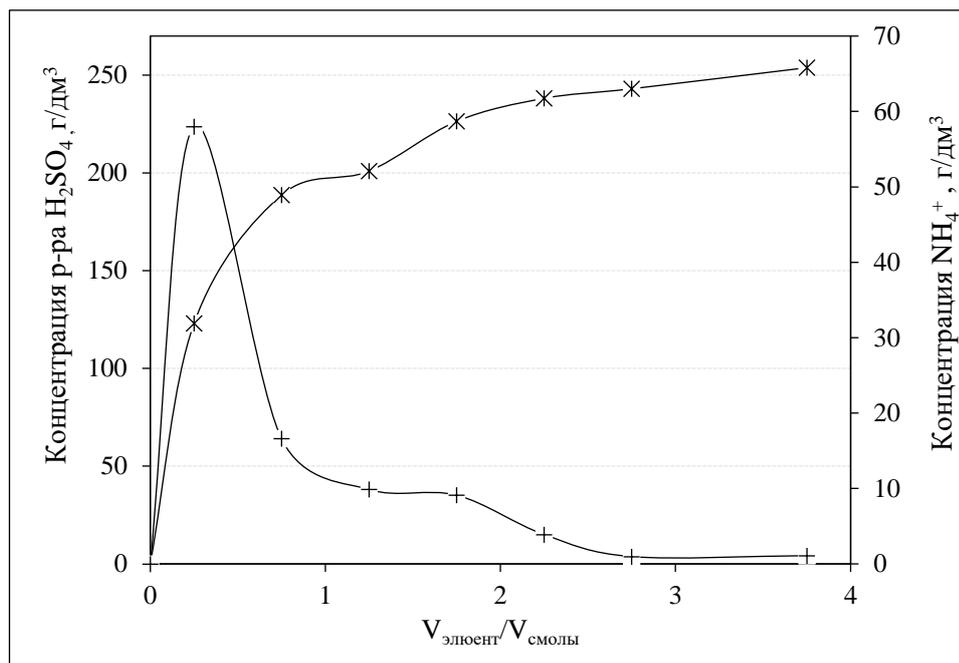


Рисунок 4.18 – Выходные кривые десорбции ионов  $\text{NH}_4^+$ , раствором  $\text{H}_2\text{SO}_4$  –  $260 \text{ г/дм}^3$ , скорость элюирования – 2 уд.об/ч.

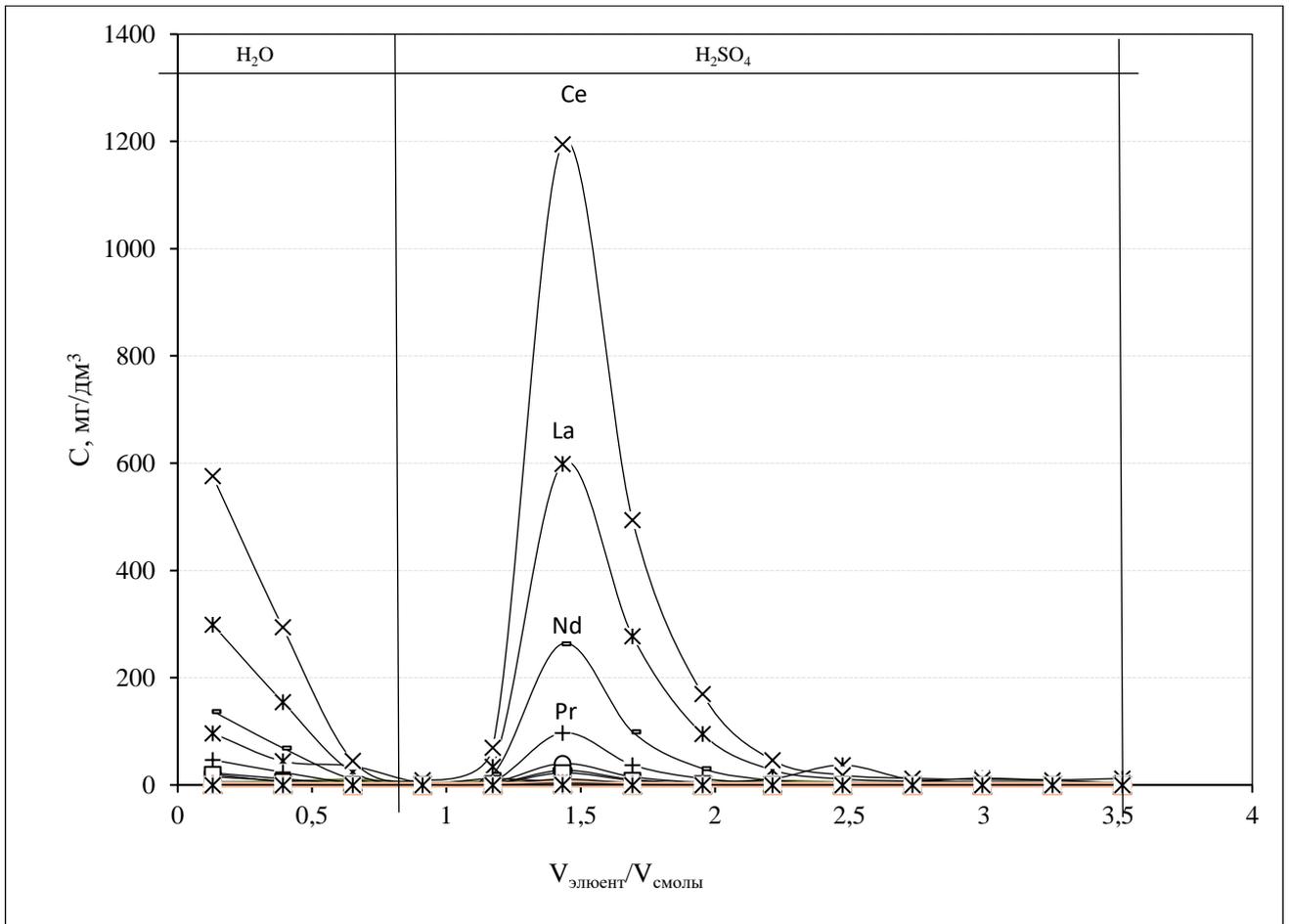


Рисунок 4.19 – Выходные кривые десорбции элементов, раствором H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – 200 г/дм<sup>3</sup>, скорость элюирования – 2 уд.об/ч.

Оптимальными динамическими характеристиками регенерации катионита перед следующим циклом сорбции следует признать следующие: концентрация серной кислоты – 200 г/дм<sup>3</sup>; скорость элюирования – 2 уд.об/ч.

Из анализа сводных результатов исследований по десорбции-регенерации насыщенного катионита, представленных в таблице 4.14, видно, что остаточное содержание  $\Sigma PЗЭ$  в фазе катионита после десорбции раствором NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> с концентрацией 500 г/дм<sup>3</sup> составляет 0,08 мг-экв./г или 92 % от  $\Sigma PЗЭ$  в насыщенном катионите. Конверсия катионита в H<sup>+</sup>-форму раствором серной кислоты происходит на 95 %, при этом дополнительно удается десорбировать около 4 %  $\Sigma PЗЭ$ . Этот раствор может быть использован в производственном цикле на стадии подкисления пульпы фосфогипса.

Таблица 4.14 – Влияние концентрации раствора десорбции и регенерирующего раствора на процесс извлечения лантаноидов и примесей из фазы насыщенного катионита

Десорбция	Концентрация $\text{NH}_4\text{NO}_3$ в растворе десорбции, г/дм <sup>3</sup>	Содержание $\Sigma\text{PЗЭ}$ в насыщенном сорбенте, мг-экв./г	Максимальное содержание $\Sigma\text{PЗЭ}$ в десорбате, г/дм <sup>3</sup>	Остаточное содержание $\Sigma\text{PЗЭ}$ в сорбенте, мг-экв./г
	100	0,84	0,3	0,54
	200		0,8	0,21
	500		1,4	0,08
	800		2,2	0,07
Конверсия	Концентрация $\text{H}_2\text{SO}_4$ в регенерирующем растворе, г/дм <sup>3</sup>	Содержание $\Sigma\text{PЗЭ}$ и $\text{NH}_4^+$ в сорбенте перед конверсией, мг-экв./г	Остаточное содержание $\Sigma\text{PЗЭ}$ и $\text{NH}_4^+$ в регенерированном сорбенте, мг-экв./г	
			$\text{NH}_4^+ - 0,74$ $\Sigma\text{PЗЭ} - 0,08$	$\text{NH}_4^+$
	$\Sigma\text{PЗЭ}$	0,07		
	190	$\text{NH}_4^+$		0,04
		$\Sigma\text{PЗЭ}$		0,05
	260	$\text{NH}_4^+$		0,02
		$\Sigma\text{PЗЭ}$		0,04

#### 4.3.4 Осаждение коллективного концентрата РЗЭ

Осаждение концентрата карбонатов РЗЭ проводили из нитратно-аммонийных элюатов, состав которых приведен в таблице 4.15. Осаждение проводили насыщенным раствором углеаммонийной соли (УАС). При осаждении карбонатов РЗЭ следует избегать избытка осадителя и условий, способствующих гидролизу карбонатов, которому особенно подвержены элементы иттриевой подгруппы. Для предотвращения гидролиза осаждение карбонатов РЗЭ проводили из растворов с температурой около 50 °С.

Практически полное осаждение карбонатов РЗЭ наблюдалось при достижении  $pH=6,2-6,5$ .

Таблица 4.15 – Состав продуктивного нитратно-аммонийного элюата

Элемент	Ca	Fe	Al	$\Sigma$ РЗМ
Содержание, мг/дм <sup>3</sup>	4770,0	0,01	0,1	1454,0

Для очистки концентрата РЗЭ от  $Fe^{3+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Th^{4+}$  и других высокозарядных катионов, попутно сорбирующихся с РЗМ, проводили предварительное осаждение их в виде гидроксидов. Для этого раствор десорбции перед осаждением концентрата карбонатов РЗМ обрабатывали 10 %-ным раствором  $NH_4OH$  до  $pH=4,5-5$ . В этом интервале происходит осаждение гидроксидов вышеуказанных металлов. В то же время существенного гидролиза РЗМ не наблюдается. Для обеспечения хорошей фильтруемости осадков процесс необходимо вести при температуре 40–60 °С. Соосаждение РЗМ с осадком не превышает 1 %. Средний элементный состав полученных осадков гидроксидов представлен в таблице 4.16.

Таблица 4.16 – Средний состав осадка гидроксидов, %

Al	Ca	Fe	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Dy	Y
1,15	1,49	38,33	2,51	4,71	0,50	1,41	0,17	0,05	0,07	0,14

После отделения осадка гидроксидов вели осаждение карбонатов РЗЭ раствором соли карбоната аммония (100 г/дм<sup>3</sup>) при значениях  $pH=6,2-6,5$ . Осадок фильтровали и высушивали в течении 12 часов. Состав полученного концентрата приведен в таблице 4.17.

Таблица 4.17 – Средний состав осадков карбонатов РЗМ, %

Элемент	Ca	Fe	Al	$\Sigma$ РЗМ
Содержание, %	1,0	0,66	0,13	46,4

#### 4.3.5 Сорбционное выщелачивание фтора и фосфора из фосфогипса

Фосфогипс может использоваться для производства гипсовых вяжущих: гипсовой штукатурки, гипсокартонных плит и др. [209]. В результате реакции (1.1) значительная часть примесей (фтористые соединения, фосфорная кислота) переходят в фосфогипс, что ухудшает его свойства, по сравнению с природным гипсовым камнем. Для использования

его в производстве вяжущих строительных материалов требуются операции промывки и нейтрализации.

Фтористые и фосфорные примеси представлены в фосфогипсе как в водорастворимом (фосфорная кислота), так и водонерастворимом виде. Наличие водонерастворимого фосфора определяется не только изоморфным замещением иона  $SO_4^{2-}$  ионами  $HPO_4^{2-}$ , но и возможностью образования малорастворимых гидратированных фосфатов лантаноидов, остаточных соединений апатита и, возможно, монацита. Фтор присутствует в ФДГ в виде кремнефтористоводородной кислоты  $H_2SiF_6$ , фторида кальция  $CaF_2$  и комплексных соединений с РЗЭ и полуторными оксидами. При этом сам фосфогипс за счет присутствия остаточных кислот имеет кислую реакцию [210]. Его обработка соединениями кальция в виде известкового молока или гашеной извести [211] обеспечивает перевод фосфора и фтора из растворимых форм в нерастворимые. При этом их содержание в фосфогипсе не изменяется, что не позволяет использовать фосфогипс в производстве высококачественных строительных смесей. В частности характеристики вяжущих, полученных из фосфогипса, не удовлетворяют устанавливаемым фирмой Knauf (Германия) техническим требованиям к продуктам на основе сульфата кальция, используемым в строительстве [212].

Снижение содержания водорастворимых и нерастворимых фосфатов и фторидов в фосфогипсе может быть достигнуто выщелачиванием с использованием различных агентов, подробно рассмотренных в главе 1. Вода, водные растворы солей и органические реагенты оказываются малоэффективными и позволяют извлечь только водорастворимую часть примесей. При использовании минеральных кислот возможно перевести в раствор и водонерастворимые соединения фтора и фосфора, причем с точки зрения дальнейшего использования фосфогипса в виде гипсовых продуктов требуемого качества, наиболее предпочтительно использование сернокислых растворов.

Другим направлением кондиционирования фосфогипса для возможности получения высококачественных гипсовых вяжущих являются механохимические методы, разрабатываемые группой д.т.н. Кочеткова С.П. С помощью таких методов решаются как задачи дефторирования, извлечения РЗЭ и нейтрализации фосфогипса [213, 214], так и задачи по улучшению физико-химических и эксплуатационных характеристик будущих продуктов, направленные на снижение энергозатрат и упрощение технологии.

В настоящей работе механоактивация фосфогипса используется не только для более полного извлечения лантаноидов при выщелачивании, но и для решения обозначенных выше задач. При проведении механоактивации фосфогипса в водной среде инициируются разложение веществ, полиморфные превращения и другие реакции твердой и жидкой фаз в результате снижения энергии активации, оказывающие, в том числе позитивное пластифицирующее действие за счет присутствия фторид-ионов [215].

Для оценки полноты отмывки фосфогипса от примесей, в частности от фтора, были проведены исследования по количественному определению летучих фтористых соединений, выделяющихся при его сушке и частичной дегидратации. Для исследований были выбраны два образца фосфогипса: исходный образец, взятый непосредственно с отвала предприятия (АО «СУМЗ») и образец фосфогипса, отмывтого после выделения РЗЭ.

При проведении исследований были соблюдены следующие условия:

- температура сушки продукта, °С: 100, 140 и 180;
- время пребывания продукта в зоне сушки и частичной дегидратации, минут: 30 и 60.

Из таблицы 4.18 видно, что максимальное выделение летучих веществ наблюдается при температуре 140 °С (0,3 кг/т исходного фосфогипса).

Таблица 4.18 – Влияние температуры сушки на изменение содержание фтора в фосфогипсе с отвала

Температура, °С	Исходный фосфогипс	Дегидратированный фосфогипс					
		Сушка 30 минут			Сушка 60 минут		
		потеря массы, %	выделение F, %	выделение F, кг/т исх.	потеря массы, %	выделение F, %	выделение F, кг/т исх.
100	0,11	15,8	23,1	0,250	20,2	23,9	0,260
140	0,11	30,8	24,6	0,271	30,8	27,7	0,306
180	0,11	31,2	16,8	0,185	31,2	18,7	0,206

Исследования с использованием образца фосфогипса после выделения РЗЭ проводили без дополнительной обработки в аналогичных условиях. Результаты приведены в таблице 4.19.

Таблица 4.19 – Влияние температуры сушки на изменение содержания фтора в фосфогипсе после операции выделения РЗЭ

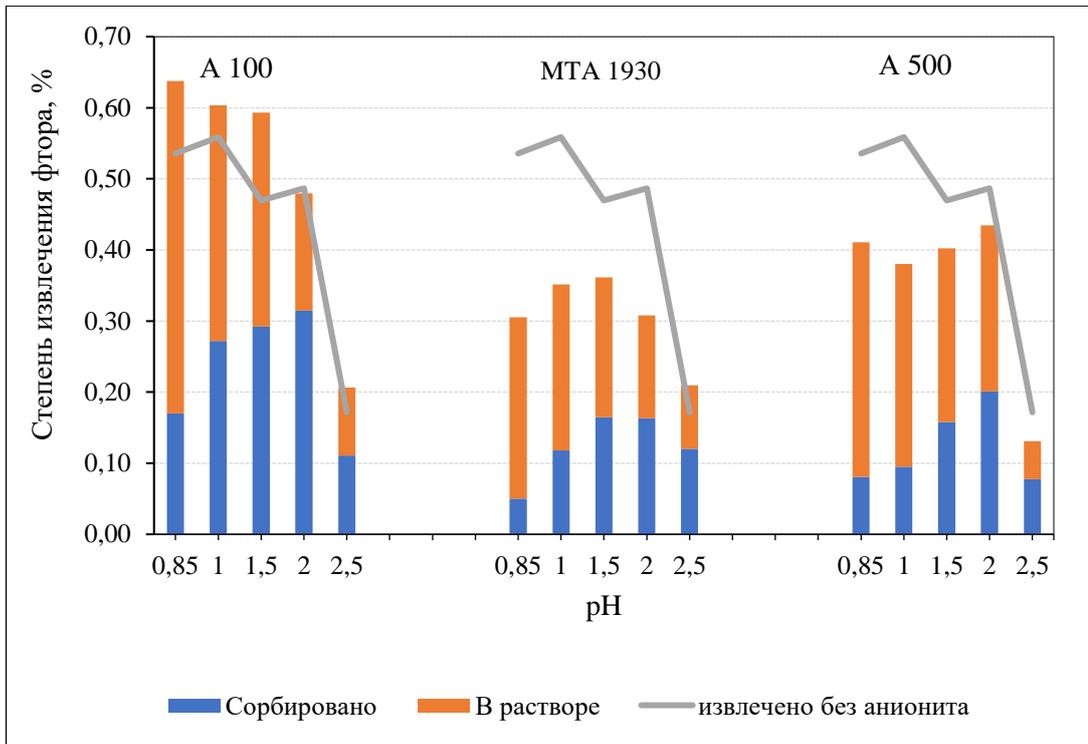
Температура, °С	Исходный фосфогипс	Дегидратированный фосфогипс					
		Сушка 30 минут			Сушка 60 минут		
		потеря массы, %	выделение F, %	выделение F, кг/т исх.	потеря массы, %	выделение F, %	выделение F, кг/т исх.
100	0,046	22,3	10,5	0,053	23,2	11,5	0,058
140	0,046	30,9	14,0	0,064	30,9	14,2	0,067
180	0,046	34,7	16,1	0,077	36,2	18,0	0,084

Из приведенных выше результатов видно, что в процессе выщелачивания РЗЭ происходит извлечение фтора. Содержание фтора в исходном фосфогипсе более чем в два раза выше по сравнению с фосфогипсом, после операции выщелачивания РЗЭ. В случае многократного использования сернокислых растворов в технологическом цикле выщелачивания РЗЭ в них будут накапливаться фосфаты и фториды до уровня, при котором требуемая степень очистки фосфогипса, пригодного для производства вяжущих, станет невозможной. В связи с этим очистка растворов выщелачивания от фтора и фосфора становится особенно актуальной.

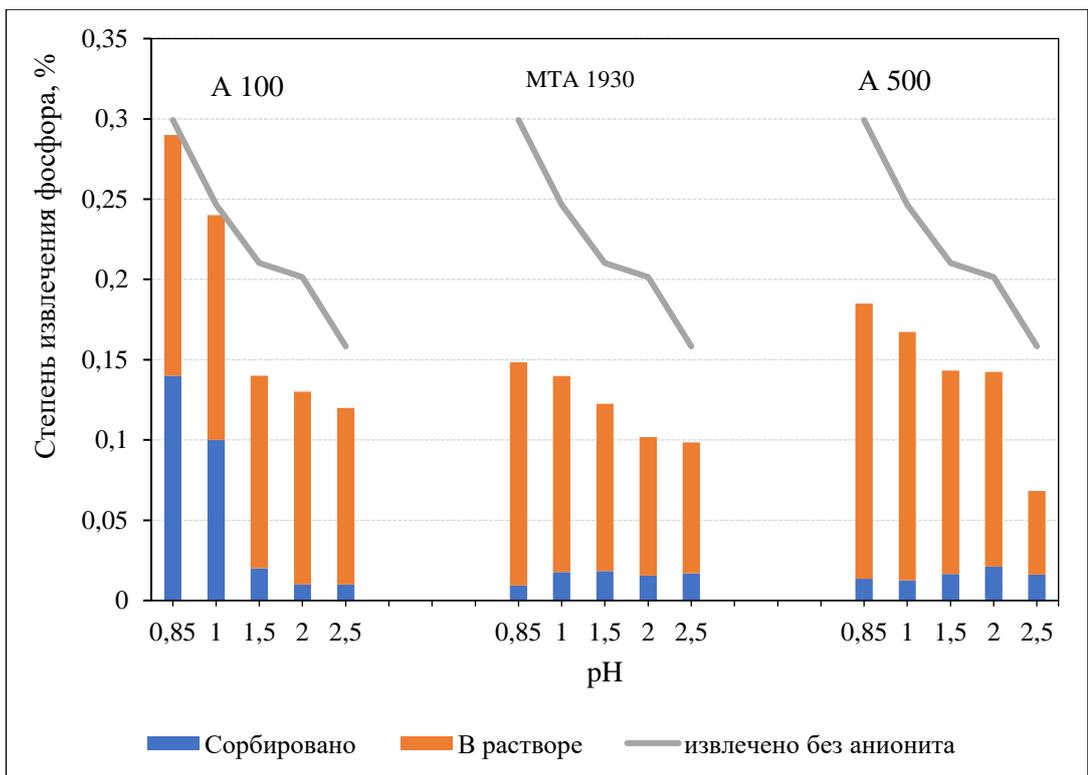
Для очистки пульпы от фтора и фосфора можно использовать иониты. В литературе имеются сведения об использовании сорбционных методов для извлечения фторид- и фосфат-ионов из растворов после выщелачивания целевых продуктов из фосфогипса [216]. В работе показано, что высокоосновной анионит АВ-17х8 из растворов серной кислоты эффективно поглощает фтор и практически не извлекает фосфат-ионы.

В опытах по определению возможности сорбционного выщелачивания фторид- и фосфат-ионов из фосфогипса были использованы аниониты А 100, А 500 и МТА 1930, предварительно переведенные в  $SO_4^{2-}$  форму. Характеристика выбранных анионитов приведена в разделе 4.1.3. Условия экспериментов соответствовали условиям сорбционного выщелачивания РЗЭ с использованием катионита.

На рисунке 4.20 приведены данные по степени извлечения фторид- и фосфат-ионов из фосфогипса и распределению между жидкой фазой и фазой анионитов, а в таблице 4.20 – соответствующие коэффициенты распределения.



(а)



(б)

Рисунок 4.20 – Влияние pH раствора на степень извлечения фторид- (а) и фосфат-ионов (б) из фосфогипса

Таблица 4.20 – Коэффициенты распределения фторид- и фосфат-ионов при выщелачивании их из фосфогипса

Коэффициент распределения для анионита	рН пульпы фосфогипса				
	0,85	1,0	1,5	2,0	2,5
F <sup>-</sup> - ион					
А 100	1,48	3,51	4,16	8,19	4,93
МТА 1930	0,84	2,16	3,58	4,51	5,79
А 500	1,57	2,14	4,15	5,53	4,14
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> -ион					
А 100	0,45	0,51	0,91	0,62	0,57
МТА 1930	0,28	0,62	0,75	0,71	0,88
А 500	0,50	0,52	0,83	1,12	0,88

Из результатов исследований видно, что при сорбционном выщелачивании наблюдается поглощение всеми ионитами фторид- и фосфат-ионов. Причем если зависимость сорбируемости для фторид-ионов от рН проходит через максимум, то для фосфат-ионов она монотонно уменьшается. Следует отметить, что положительный эффект от сорбционного выщелачивания наблюдается только для слабоосновного анионита А 100 при сорбции фторид-ионов в диапазоне рН=0,85–1,50. При использовании других ионитов хотя и наблюдается извлечение фторид- и фосфат-ионов из фосфогипса, степень его ниже, чем в случае проведения процесса без присутствия анионита. Наиболее сильно этот эффект проявляется для извлечения фосфат-ионов. По видимости это связано в первую очередь с сорбцией фторид- и фосфат-ионов анионитами. Видно, что низкоосновный анионит А 100 эффективно сорбирует фтор из раствора за счет образования в структуре ионита ионогенной группировки, содержащей малодиссоциированную фтористую кислоту. Это приводит к смещению равновесия в сторону дополнительного извлечения фтора из фосфогипса. Для высокоосновных и среднеосновных анионитов этого не происходит. Фосфат-ионы сорбируются всеми использованными анионитами хуже фтора, поэтому использование анионного выщелачивания фосфора из фосфогипса представляется неэффективным.

Для очистки сернокислого раствора от фосфат-иона можно рекомендовать предложенный в работе [217] способ осаждения с использованием сульфата титанила по реакции:



Образующийся гидратированный оксогидрофосфат титана можно использовать, как эффективный сорбент микроколичеств радионуклидов [218]. Возможна регенерация  $\text{Ti}(\text{O})\text{SO}_4$  через щелочной гидролиз и последующей сульфатизацией.

Очистку маточников выщелачивания фосфогипса от фосфора и фтора можно провести путем нейтрализации его известковым молоком с осаждением фторидно-фосфатного кека и дальнейшей его переработкой в трикальцийфосфат и фторид кальция по схеме, приведенной на рисунке 4.21.

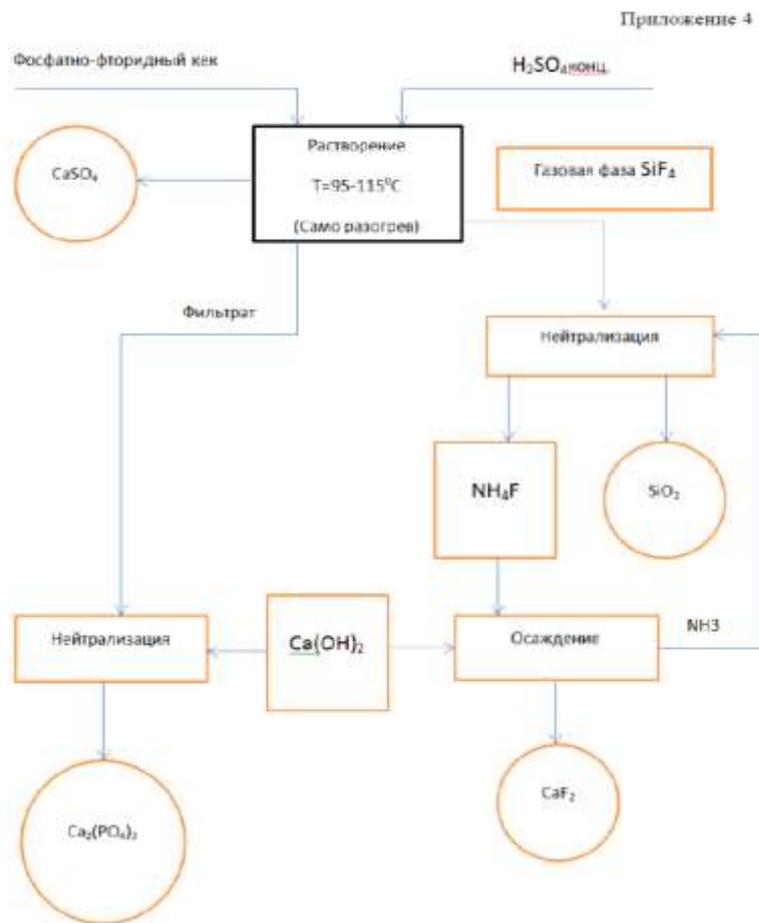


Рисунок 4.21 – Принципиальная технологическая схема переработки фосфатно-фторидного кека

Исходя из проведенных исследований и имеющихся литературных данных, можно сделать вывод о том, что для очистки растворов выщелачивания фосфогипса от фторидов и фосфатов можно рекомендовать схему, согласно которой фторид-ионы извлекаются методом ионного обмена, а очистка от фосфатов происходит осаждением сульфатом титанила или известковым молоком. К аналогичному выводу приходят и авторы работы [216].

#### 4.4 Выводы

1. На основании выполненных расчетов ионных форм растворов выщелачивания фосфогипса, в области значений  $pH=0,5-3,0$  (концентрация  $[SO_4^{+}]=0-0,1$  моль/дм<sup>3</sup>), показано, что основной ионной формой лантаноидов в растворах, являются положительно заряженные ионы. Сделан вывод о влиянии на сорбцию РЗЭ сульфокатионитом железа (III), алюминия и кальция. Обоснована возможность эффективного концентрирования РЗЭ из растворов выщелачивания фосфогипса с их количественным извлечением на сульфокатионитах при значении  $pH$  равном 1.

2. Показано, что эффективным способом химической активации извлечения РЗЭ из фосфогипса является сорбционное выщелачивание, в результате которого происходит не только сорбция РЗЭ, но и генерируется обратный диффузионный поток – приток эквивалентного количества реагента (ионов водорода) в зону реакции, что обеспечивает более быстрое и полное протекание процесса. На основании исследования сорбируемости ионов РЗЭ катионитами Purolite C 150 и SGC 650 в различной солевой форме показано, что наиболее полно ионы РЗЭ можно перевести в твердую фазу сорбента при использовании ионитов в водородной и кальциевой форме.

3. Установлено, что при сорбции РЗЭ из пульпы предпочтительнее использовать макропористые сульфокатиониты, обладающие большей механической прочностью по сравнению с сульфокатионитами гелевого типа. Изучено равновесие сорбции лантана из пульпы фосфогипса катионитом. Показано, что изотерма сорбции удовлетворительно описывается уравнением Фрейндлиха. Проведен графический расчет необходимого числа теоретических ступеней сорбции для извлечения ионов РЗЭ на 95 % в твердую фазу сорбента из пульпы фосфогипса. Показано, что равновесие при сорбции из пульпы фосфогипса устанавливается значительно медленнее, чем при сорбции из растворов.

4. Изучена десорбция РЗЭ из фазы насыщенного катионита растворами солей натрия, аммония и кальция различной концентрации. Предложено процесс десорбции проводить раствором  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  с концентрацией  $500 \text{ г/дм}^3$  при скорости элюирования 3 удельных объёма в час.

5. Изучен процесс конверсии ионита в  $\text{H}^+$ -форму растворами серной кислоты различной концентрации. В качестве оптимальных установлены: концентрация раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$  –  $200 \text{ г/дм}^3$ , скорость элюирования – 2 удельных объёма ионита в час. Показано, что при сорбционном выщелачивании происходит отмывка фосфогипса от соединений фтора и фосфора. Количество летучих соединений фтора при дегидратации фосфогипса уменьшается на порядок. Предложена схема очистки растворов выщелачивания от фтора и фосфора.

6. В результате проведенных исследований определены основные технологические параметры технологической схемы сорбционного выщелачивания РЗЭ из фосфогипса.

## 5. РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ИЗВЛЕЧЕНИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ИЗ ФОСФОГИПСА

### 5.1 Разработка технологической схемы процесса

На основании проведенных в главе 4. исследований были определены основные технологические параметры процесса сорбционного выщелачивания РЗЭ из фосфогипса: соотношение Т (фосфогипс):Ж (раствор выщелачивания)=1:4; ионообменная смола – сильнокислотный макропористый катионит Purolite С 150 в  $H^+$ -форме; продолжительность сорбционного выщелачивания – 3 часа; рН пульпы фосфогипса при сорбционном выщелачивании – 1–1,2; теоретическое число ступеней сорбции, не менее – 3; концентрация раствора десорбции  $NH_4NO_3$  – 500 г/дм<sup>3</sup>; продолжительность десорбции 1 час при скорости элюирования – 3 уд.об/ч; концентрация раствора конверсии  $H_2SO_4$  – 200 г/дм<sup>3</sup>; продолжительность конверсии – 30 минут при скорости элюирования – 2 уд.об/ч; рН предварительной нейтрализации маточника десорбции – 4; рН осаждения карбонатов РЗЭ – 6,2–6,4. Отработку и оптимизацию выбранных параметров технологии извлечения РЗЭ из фосфогипса с целью разработки технологической схемы процесса проводили на лабораторной установке представленной на рисунках 5.1 и 5.2.

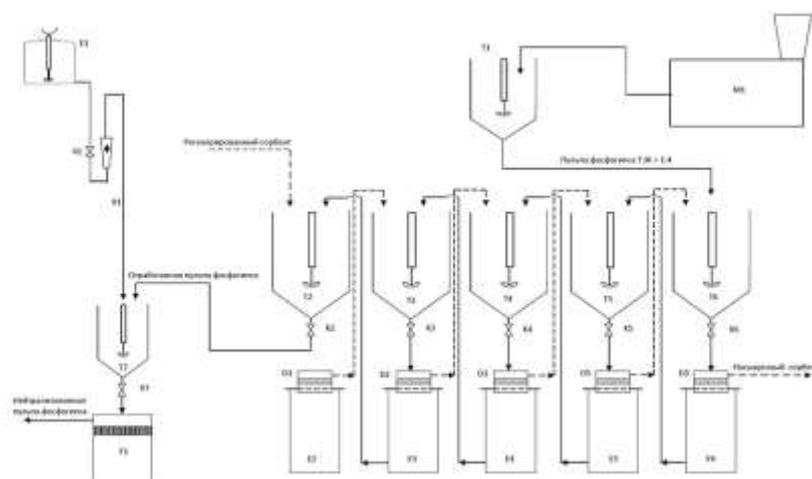


Рисунок 5.1 – Схема лабораторной установки сорбционного выщелачивания фосфогипса:

М1 – мельница планетарная, Т1 – приемный стакан измельченной пульпы с мешалкой, Т2-Т6 – рабочие стаканы с мешалками для сорбционного выщелачивания пульпы фосфогипса, Е1 – напорный сосуд для подачи известкового молока, Т7 – стакан с мешалкой нейтрализации отработанной пульпы фосфогипса, F1 – фильтр для фильтрации нейтрализованной пульпы фосфогипса, Е2-Е6 – приемные стаканы, D1-D5 – разделительные сита, K1-K8 – вентили

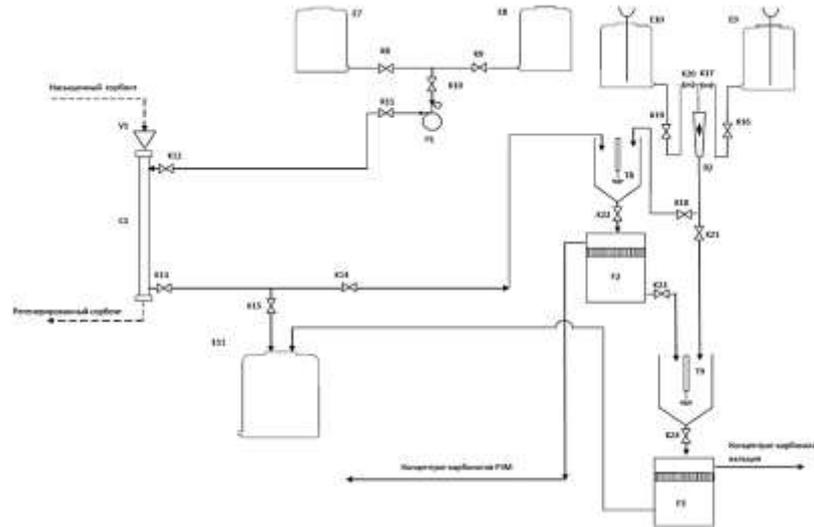


Рисунок 5.2 – Схема десорбции насыщенного сорбента и получения концентрата карбонатов P3Э:

C1 – Колонка ионообменная, V1 – воронка лабораторная для загрузки смолы, E7 – ёмкость с раствором десорбции, E8 – ёмкость с раствором дистиллированной воды, P1 – насос дозирующий перистальтический, E9 – ёмкость с раствором аммиака, E10 – ёмкость с раствором смеси карбоната бикарбоната аммония, R1,R2 – ротаметр, T8 – стакан с мешалкой для осаждения карбонатов P3М, F2 – фильтр для фильтрации осадка карбонатов P3М, T9 – стакан с мешалкой для осаждения карбоната кальция, F3 – фильтр для фильтрации осадка карбоната кальция, E11 – ёмкость для сбора кислых и щелочных растворов, K9-K24 – вентили

## 5.2 Методика проведения сорбционного выщелачивания P3Э из пульпы фосфогипса

Навеску фосфогипса из емкости для хранения помещали в диссольвер DISPERMAT LC75 и разбавляли водой до соотношения Т:Ж=1:1. После активации в течении 30 минут при частоте вращения вала диссольвера 1500 об/мин. пульпу сливали в стеклянный стакан T1 и доводили до соотношения Т:Ж=1:5.

Сорбционное выщелачивание P3Э из пульпы ФДГ проводили на лабораторной установке, состоящей из пяти верхнеприводных мешалок, опущенных в «рабочие» стеклянные стаканы, дренажных сеток с размером ячеек 0,4 мм и «приемных» стеклянных стаканов. Было предусмотрено 5 ступеней сорбции. Полагали, что рассчитанные из равновесной кривой 3 теоретические ступени не позволят достичь необходимой полноты процесса в силу неидеальности его организации. Подготовленная

пульпа подавалась в стакан Т6. Регенерированный катионит в  $H^+$ -форме загружали в стакан Т2. Перед тем, как добавить сорбент в пульпу, избавлялись от лишней влаги, помещая его на бумажный фильтр. Пройдя последовательно пять стадий сорбционного выщелачивания, сорбент выводится с первой стадии, а пульпа из последней. Таким образом, осуществляется противоточный режим движения сорбента и пульпы. При проведении процесса сорбционного выщелачивания соотношение потоков пульпы и сорбента составляло 1:10 и контролировалось путем замера мерными цилиндрами объемов сорбента и пульпы, поступающих на операции.

Время контакта пульпы и сорбента на каждой стадии (без учета времени перезагрузки) составляло 25 мин. По завершении 25 минут, содержимое «рабочих» стаканов Т2-Т6 при помощи вентилей К2-К6 через дренажные сетки сливали в «приемные стаканы» Е2-Е6. Разделение смолы и пульпы на дренажных сетках проходит достаточно полно. Сорбент с дренажных сеток выгружали в следующий «рабочий» стакан, а пульпу из приемного стакана сливали в «рабочий» стакан согласно схеме на рисунке 5.1. В каждом «рабочем» стакане контролировали рН путем добавления, при необходимости, раствора серной кислоты.

Пульпу ФДГ, прошедшую последовательно все 5 ступеней сорбции, сливали в стакан Т7, где ее нейтрализовали известковым молоком. Для этого в емкости Е1 готовится 10 % раствор гидроксида кальция. Приготовленный раствор через вентиль К1 и ротаметр R1 подавали в стакан Т7. Процесс прекращали до установления рН=7–8. После нейтрализации пульпу через вентиль К7 сливали на фильтр F1. Влажный гипс с фильтра сушили и анализировали на остаточное содержание РЗЭ.

### **5.3 Методика исследования десорбции и осаждения концентрата РЗЭ**

Десорбцию насыщенного катионита проводили на установке, представленной на рисунке 5.2. Насыщенный катионит загружали в ионообменную колонку С1 с помощью воронки V1. Через колонку С1 из емкости Е7 посредством дозирующего насоса, открытых вентилей К8, К10, К11, К12, К13, К14 и закрытых вентилей К9 и К15 пропускали десорбирующий раствор, который пройдя сорбент направлялся в стакан Т8. В качестве десорбирующего раствора использовали раствор нитрата аммония  $NH_4NO_3$  с концентрацией 500 г/дм<sup>3</sup>. Скоростью элюирования – 3 колоночных объема в час. Время десорбции – 1 час.

Промывку смолы от раствора десорбции проводили дистиллированной водой со скоростью 8 кол.об./час. Время окончания промывки определяли по нейтральной реакции лакмусовой бумаги. Объем пропущенной воды измеряли мерным цилиндром.

Регенерация сорбента велась раствором  $H_2SO_4$  с концентрацией 200 г/дм<sup>3</sup> со скоростью элюирования 2 колоночных объема в час. Процесс длился 30 мин. Раствор серной кислоты из емкости Е8 с помощью дозирующего насоса, открытых вентилей К9, К10, К11, К12, К13, К15 и закрытых вентилей К8 и К14 через колонку С1 направляли в сливную емкость для кислых и щелочных растворов Е11.

Промывку смолы от раствора регенерации проводили дистиллированной водой со скоростью 5 кол.об./час. Время окончания промывки определяли по нейтральной реакции лакмусовой бумаги. Воду заливали через воронку V1. Объем пропущенной воды измеряли мерным цилиндром. Промывной раствор собирали в стакан и сливали в емкость Е11.

Осаждение карбонатов РЗЭ из маточника растворов десорбции проводили в стакане Т8. Процесс вели при комнатной температуре и скорости перемешивания 400 об./мин. Предварительно в емкостях Е9 и Е10 готовили растворы осаждения: в емкости Е9 10 % раствор аммиака, а в емкости Е10 10 % раствор карбонатно-бикарбонатной смеси по аммиаку в соотношении карбоната и бикарбоната аммония 4:1. Раствор аммиака из емкости Е9, через открытые вентили К16, К17, К18, ротаметр R3 и закрытые вентили К20 и К21 подавали в стакан Т8 до установления в системе рН=4 и выдержки 15 минут. Суспензию сливали на фильтр F2. Маточник фильтрации заново подавали в стакан Т8. Далее из емкости Е10, открытые вентили К19, К20, К18, ротаметр R3 и закрытые вентили К17, К21 подавали раствор карбонатно-бикарбонатной смеси. Оптимальное значение рН в конце осаждения для получения крупных и сравнительно чистых кристаллов составляет 6,2–6,4. Осадок выдерживали в течение 1 часа. Через вентиль К22 его сливали на фильтр F2. После фильтрации и промывки небольшим количеством воды осадок снимали с фильтра, сушили при  $t=65\text{ }^{\circ}\text{C}$  и анализировали, а маточник фильтрации через вентиль К23 сливали в стакан Т9. Его доукрепляли раствором осаждения из емкости Е10 через открытые вентили К19, К20, К21, ротаметр R3 и закрытые вентили К17, К18 до рН=7,8–8,2 до выпадения осадка  $CaCO_3$ . Осадок выдерживали в течении 30 мин и через вентиль К4 сливали на фильтр F3. После



диссертации. Аппаратурно-технологическая схема основного оборудования экспериментальной установки представлена на рисунке 5.4.

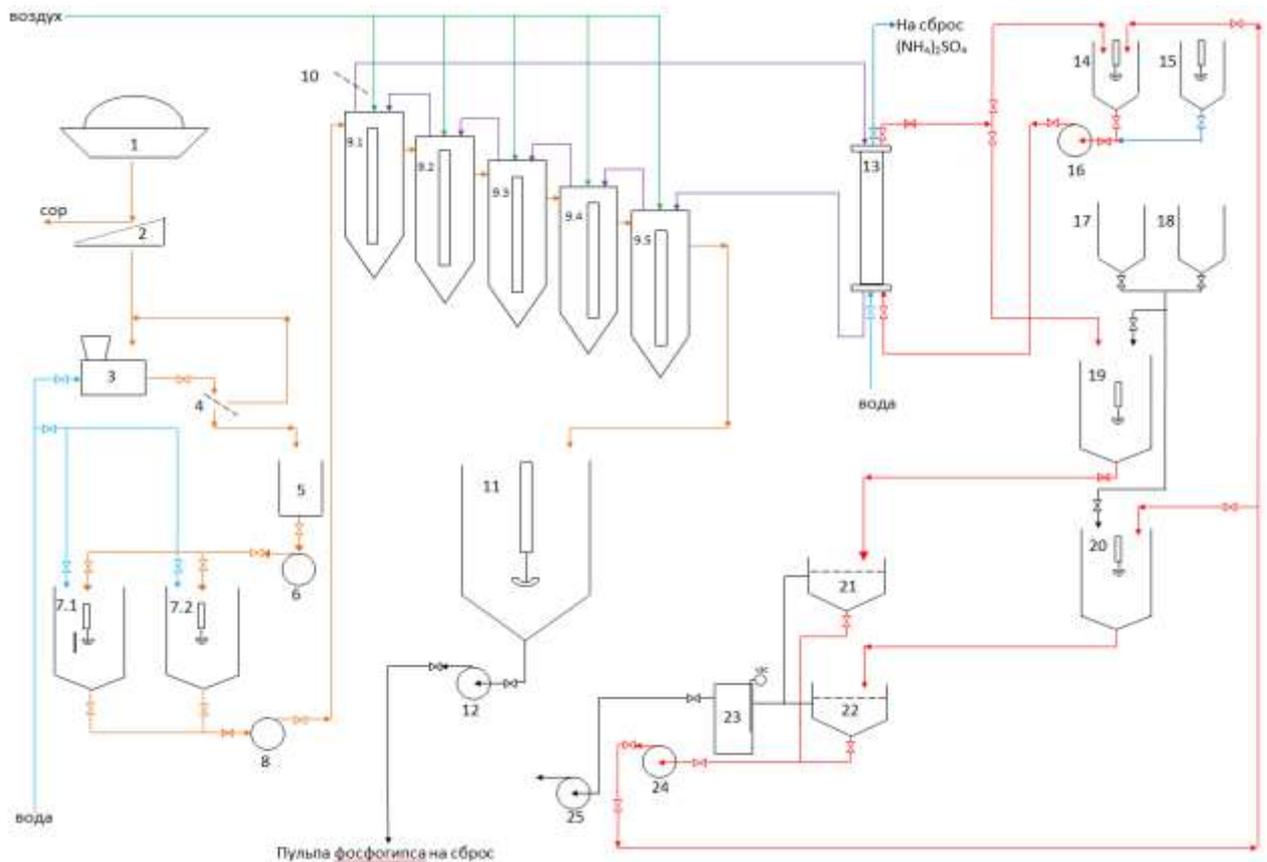


Рисунок 5.4 – Аппаратурно-технологическая схема экспериментальной установки:

1 – бункер складирования фосфогипса; 2 – колосник; 3 – мельница шаровая; 4 – классификатор; 5 – ёмкость для сбора исходного измельченного фосфогипса ( $0,5 \text{ м}^3$ ); 7.1, 7.2 – реакторы приготовления пульпы фосфогипса ( $0,5 \text{ м}^3$ ); 8 – насос дозирования пульпы фосфогипса; 9.1-5 – пачуки ( $60 \text{ дм}^3$ ); 10 – вибросито; 11 – реактор для сбора отработанной пульпы фосфогипса ( $1,0 \text{ м}^3$ ); 12 – пульповый насос; 13 – сорбционная колонна ( $25,0 \text{ дм}^3$ ); 14 – реактор приготовления десорбирующего раствора ( $0,25 \text{ м}^3$ ); 15 – реактор приготовления раствора конверсии ( $0,25 \text{ м}^3$ ); 16 – дозирующий мембранный насос; 17 – мерник дозирования раствора осаждения ( $60,0 \text{ дм}^3$ ); 18 – мерник дозирования раствора аммиака ( $60,0 \text{ дм}^3$ ); 19 – реактор осаждения концентрата РЗМ ( $0,25 \text{ м}^3$ ); 20 – реактор осаждения мела ( $0,25 \text{ м}^3$ ); 21 – нутч-фильтр для фильтрации концентрата РЗМ; 22 – нутч-фильтр для фильтрации мела; 23 – вакуумный ресивер; 24 – насос химический центробежный

Испытания технологии проведены на экспериментальной установке, смонтированной на производственном участке ООО «Новая Металлургия», п. Ломовский, Кировградский район Свердловской области (рисунок 5.5).



Рисунок 5.5 – Экспериментальная установка для отработки технологии извлечения РЗЭ из фосфогипса методом сорбционного выщелачивания

Выщелачивание редкоземельных элементов проводили в каскаде реакторов с механическим перемешиванием типа «пачук». Результаты экспериментов приведены на рисунке 5.6.

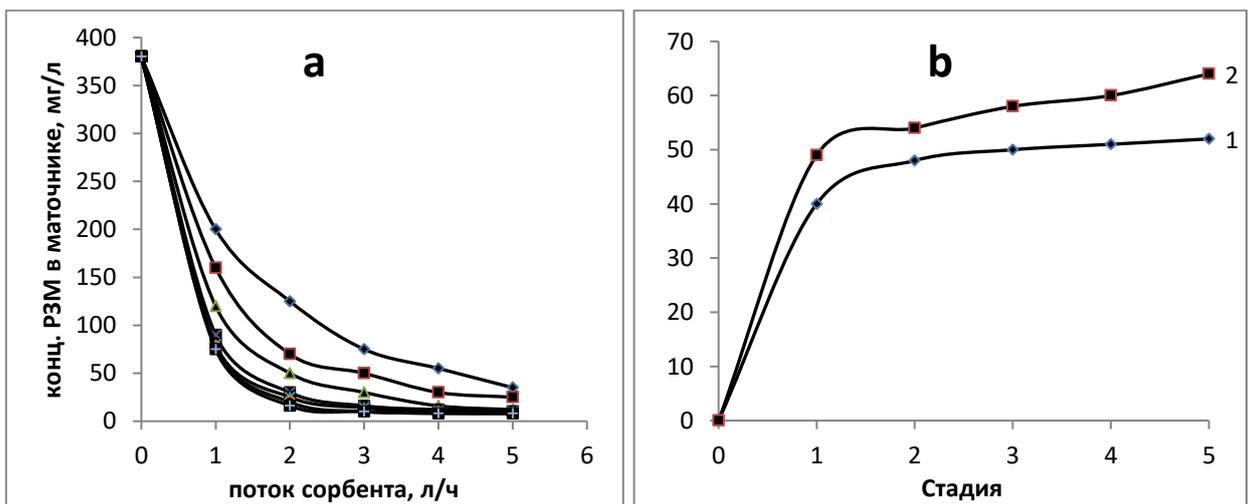


Рисунок 5.6 – Влияние количества стадий сорбционного выщелачивания на степень извлечения РЗМ из ФДГ:

(а) – поток ионита от 2 до 15 дм<sup>3</sup>/ч сверху вниз; (б) – 1–4 дм<sup>3</sup>/ч, 2–8 дм<sup>3</sup>/ч расход пульпы 100 дм<sup>3</sup>/ч, время контакта – 3 ч, расход ионита – 2, 4, 6, 8, 10, 12, 15 дм<sup>3</sup>/ч.

Установлено, что при отношении потока ионита к потоку пульпы равном 1:12,5 наблюдается эффект сорбционного выщелачивания, повышающий степень извлечения более чем на 10 %.

В таблице 5.1 представлены данные по содержанию элементов в жидкой части пульпы фосфогипса, при работе каскада с соотношением потоков ионита и пульпы 1:12,5.

Таблица 5.1 – Распределение концентрации элементов в жидкой части пульпы фосфогипса по каскаду сорбционного выщелачивания

Элемент	Исходный фильтрат после подкисления	Фильтрат пачук №1	Фильтрат пачук №2	Фильтрат пачук №3	Фильтрат пачук №4	Фильтрат пачук №5
	Концентрация, мг/дм <sup>3</sup>					
Ca	711,72	636,78	595,30	620,54	616,41	629,19
Fe	51,33	101,69	87,40	76,85	57,04	44,31
Sr	31,38	21,81	18,11	16,27	16,54	15,31
Y	9,86	3,14	1,66	1,00	0,58	0,42
La	156,53	31,71	13,07	7,50	4,24	3,20
Ce	280,18	55,55	24,65	13,22	7,59	5,59
Pr	24,49	5,14	2,20	1,16	0,66	0,50
Nd	72,74	16,31	7,17	3,76	2,14	1,65
Sm	9,53	2,14	0,98	0,53	0,32	0,22
Eu	2,32	0,57	0,29	0,16	0,09	0,06
Gd	7,88	2,17	1,02	0,55	0,30	0,23
Tb	0,88	0,25	0,11	0,07	0,04	0,03
Dy	3,73	1,07	0,52	0,31	0,17	0,12
Ho	0,49	0,16	0,07	0,04	0,03	0,02
Er	1,04	0,31	0,17	0,10	0,06	0,04
Tm	0,10	0,03	0,02	0,01	0,01	0,00
Yb	0,45	0,14	0,07	0,04	0,02	0,02
Lu	0,05	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00
Th	0,86	0,55	0,39	0,33	0,25	0,21
U	0,02	0,02	0,04	0,02	0,01	0,01
ΣРЗЭ	570,26	118,70	52,00	28,44	16,23	12,10

Из результатов испытаний можно сделать вывод о том, что оптимальными условиями проведения процесса выщелачивания РЗЭ являются: отношение потока пульпы:ионита – (10-12):1; количество пачуков в каскаде – 5–6 штук.

Десорбцию РЗЭ из фазы насыщенного катионита Purolite C 50 проводили с использованием режимов описанных в предыдущем разделе: концентрация раствора десорбции  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  – 500 г/дм<sup>3</sup>, скорость пропускания – 3 уд.об./ч. При этом объём ионита во всех опытах был равен 25 дм<sup>3</sup>. Емкость катионита по РЗЭ составляла 7–9 кг/м<sup>3</sup>. В таблице 5.2 приведены данные по составу растворов после каждого цикла десорбции. Видно, что в процессе десорбции получили элюаты, содержащие 1,5–2.2 г /дм<sup>3</sup> РЗЭ.

Таблица 5.2 – Концентрация элементов в растворах десорбции

Элемент	Концентрация элементов после цикла десорбции, мг/дм <sup>3</sup>											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Zn	18,1	42,5	20,1	26,7	13,7	10,7	10,4	9,5	8,5	11,0	18,5	13,8
Fe	354,3	437,8	413,0	296,7	333,6	130	275	316	262	250	244	302
Cr	11,8	12,6	13,5	9,2	12,5	8,2	13,5	14,1	12,3	12,1	12,4	13,0
Ca	6966	6690	6580	6921	7021	6471	6335	7259	6066	7277	6727	6699
Dy	9,7	12,6	13,1	10,4	11,9	8,0	6,9	9,6	7,4	6,8	6,3	10,0
Sm	37,1	48,6	50,1	39,0	43,9	30,0	24,5	32,1	25,3	27,3	22,5	33,9
Y	26,0	32,8	35,4	29,6	35,8	21,9	19,3	25,9	21,1	19,3	17,5	27,1
La	423,6	613,3	621,0	476,9	544,2	386	299	408	329	306	301	447
Nd	204,2	269,7	280,5	219,4	251,4	169	141	198	157	143	134	218
Eu	6,8	8,6	9,0	7,4	8,4	5,7	4,9	6,6	5,2	4,9	4,4	7,0
Ce	750,5	1044	1077	841,9	987,8	667	527	726	575	553	513	773
Pr	80,7	108,1	112,9	87,7	99,9	68,9	54,9	74,3	59,7	57,1	51,6	78,6
$\Sigma$ РЗЭ	1538	2138	2199	1712	1983	1357	1832	1857	1853	1829	1775	1739

При использовании установленных ранее оптимальных режимов конверсии (концентрация раствора конверсии  $\text{H}_2\text{SO}_4$  – 200 г/дм<sup>3</sup>, скорость пропускания 2 уд.об/ч) удается не только перевести катионит в  $\text{H}^+$ -форму, но и дополнительно извлечь около 5 % РЗЭ из фазы катионита.

Осаждение концентрата РЗЭ проводили в реакторе  $V=0,25$  м<sup>3</sup> раствором углеаммонийной соли с концентрацией 100 г/дм<sup>3</sup>. После выдержки реакционной смеси

в течение 1 часа пульпу отфильтровывали и проводили анализ маточников фильтрации. Данные о полноте осаждения приведены таблице 5.3.

Таблица 5.3 – Содержание основных элементов в маточниках осаждения РЗЭ

Элемент	Концентрация элемента в маточнике, мг/дм <sup>3</sup>				
Al	9,9	10,3	22,8	2,8	3,3
Fe	7,1	0,7	2,8	1,3	1,3
Ca	3188,4	3216,4	5439,9	4868,2	4572,0
РЗЭ	-	-	-	-	-

В таблицах 5.4–5.6 приведены данные по химическому составу полученных концентратов РЗЭ.

Таблица 5.4 – Состав концентрата РЗЭ, полученного из фосфогипса АО «СУМЗ»

Элемент	Ca	Fe	Al	Sr	Na	K	∑LREE	∑HREE	Th	H <sub>2</sub> O+CO <sub>3</sub>
Содержание, %	0,88	0,78	0,11	0,03	0,16	0,15	48,9	2,44	0,004	46,54

Таблица 5.5 – Содержание РЗЭ в концентрате, полученном из фосфогипса АО «СУМЗ»

Элемент	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Y
Содержание, %	13,7	25,2	2,3	7,7	0,9	0,2	0,7	0,07	0,3	0,05	0,09	0,007	0,03	0,003	0,9

Таблица 5.6 Распределение индивидуальных РЗЭ в концентрате, полученном из фосфогипса АО «СУМЗ»

Элемент	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Y
Содержание, %	26,2	48,3	4,5	14,8	1,7	0,39	1,35	0,14	0,57	0,1	0,17	0,014	0,06	0,006	1,7
	∑ LREE = 93,8%					∑ HREE = 6,2%									

Осаждение карбоната кальция проводили в реакторе  $V=0,25 \text{ м}^3$ . После доведения pH раствора до 8,0–8,2 раствором аммиака, в реактор, порционно, добавляли раствор УАС с концентрацией 100 г/дм<sup>3</sup>. Реакционную смесь выдерживали в течении 1 часа. Полученную пульпу отфильтровывали и проводили анализ маточников фильтрации. Установлено, что для полного количественного осаждения карбоната кальция необходимо вносить в реакционную смесь полуторакратный стехиометрический избыток УАС по отношению к кальцию. В таблице 5.7 приведён химический состав получаемого карбоната кальция.

Таблица 5.7 – Средний состав осадков карбоната кальция, %

Al	Ca	Mg	Fe	Sr	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Dy	Y
0,09	42,93	0,13	0,08	1,03	0,01	0,02	0,001	0,003	-	-	-	-

В течение 2013 года в результате проведенных пилотных испытаний по отработке технологии извлечения РЗЭ из фосфогипса АО «СУМЗ» было переработано 46 тонн фосфогипса и получено около 110 кг продукции в виде коллективного концентрата карбонатов РЗЭ. Полученный после извлечения РЗЭ и отмывки от примесей фосфогипс соответствовал 1 сорту гипсового сырья (ГОСТ 4013-82). Разработаны технологические и аппаратные схемы производства гипсовых вяжущих из продуктов переработки фосфогипса АО «СУМЗ». Выпущены опытные партии гипсовых вяжущих низкотемпературным обжигом и автоклавной обработкой фосфогипса, определены их физико-механические свойства и соответствие требованиям ГОСТ 125-79 «Вяжущие гипсовые. Технические условия». Гипсовое вяжущее, полученное низкотемпературным обжигом, имеет марку Г-7, по автоклавной технологии – Г-10 и более.

На основании полученных данных работы экспериментальной установки была разработана технологическая схема производства на АО «СУМЗ» мощностью 500 тыс. тонн в год по фосфогипсу.

## 5.5 Выводы

1. Разработана технологическая схема извлечения РЗЭ из фосфогипса АО «СУМЗ», позволяющая получать коллективный концентрат РЗЭ и фосфогипс, пригодный для использования в строительной индустрии (соответствие требованиям ГОСТ 125-79 «Вяжущие гипсовые. Технические условия»). Технология включает предварительную механоактивацию пульпы фосфогипса с последующим сорбционным выщелачиванием из нее РЗЭ и осаждением из раствора десорбции коллективного концентрата РЗЭ.

2. Разработанная технологическая схема апробирована на специально созданной укрупненной экспериментальной установке. В процессе работы было переработано 46 тонн фосфогипса АО «СУМЗ» и получено 110 килограмм коллективного концентрата карбонатов РЗЭ с содержанием  $\Sigma\text{РЗЭ} > 50\%$ . Результаты испытаний технологии полностью подтвердили основные положения, изложенные в работе.

3. На основании результатов работы экспериментальной установки составлена балансовая схема переработки фосфогипса и исходные данные для обоснования создания производства его комплексной переработки на АО «СУМЗ» мощностью 500 тыс. тонн/год.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенный литературный обзор показал, что переработка накопленного и вновь образующегося фосфогипса представляет серьезную проблему. Из 60 млн тонн ежегодно образующегося в мире фосфогипса перерабатывается не более 30%. Остальная часть складывается, ухудшая экологическую ситуацию в районах расположения заводов по производству фосфорных удобрений. В то же время отмечается, что фосфогипсы представляют из себя потенциальный источник редкоземельных металлов, потребность в которых в последнее время непрерывно растет. Из проведенного анализа литературных источников ясно, что для эффективного использования фосфогипса необходима разработка комплексной технологии его переработки, предусматривающей извлечение РЗЭ и использование отмытого фосфогипса в строительной индустрии. На основании проведенного литературного анализа сформулированы цель и задачи работы.

С использованием современных физико-химических методов, таких как сканирующая электронная микроскопия с рентгеноспектральным микроанализом (СЭМ РСМА), рентгеноструктурный анализ (РСА), инфракрасная спектроскопия (ИК), дифференциально-термический анализ (ТГА) и ВИМС, определены конечные формы нахождения РЗЭ как в «свежих» отходах производства ЭФК так и в «лежалых» образцах фосфогипса. При образовании фосфогипса по дигидратной технологии РЗЭ преимущественно образуют самостоятельную фазу ортофосфатов, либо обогащают целестиновую фазу. Распределение внутри минерала той части РЗЭ, которая сокристаллизовалась с дигидратом сульфата кальция, неравномерно, а именно – происходит обогащение по лантаноидам ближе к его поверхности. Такое обогащение обусловлено изменением фазового состава минерала с переходом от дигидратной формы в центре кристалла к полугидратной модификации у поверхности. В случае проведения процесса получения ЭФК по полугидратной технологии, РЗЭ преимущественно входят в кристаллическую фазу сульфата кальция.

Механоактивация оказывает заметное влияние на свойства фосфогипса и эффективность извлечения из него РЗЭ. В зависимости от времени механоактивации увеличивается степень аморфизации фосфогипса. Причем при «мокром» ведении процесса, в активаторах бисерного типа практически не происходит аморфизации изучаемых образцов фосфогипса, а повышение активности при выщелачивании связано

с увеличением микродеформаций кристаллической решетки. Установлены три этапа процесса механоактивации:

- трансформация энергии в энергию свежееобразованной поверхности и энергию микродеформаций;
- деформация кристаллической решетки минерала;
- вторичный рост микродеформаций в кристаллах фосфогипса.

Изменение степени выщелачивания РЗЭ из фосфогипса обусловлено увеличением дефектности кристаллической решетки на начальном этапе и увеличением удельной поверхности в последующем. Кинетические исследования процесса сорбционного выщелачивания показали, что скорость общего процесса лимитируется внешней диффузией.

Процесс сорбционного выщелачивания оказывает влияние на степень извлечения РЗЭ из твердой части пульпы фосфогипса. При такой организации процесса обеспечивается полнота извлечения лантаноидов за счет смещения равновесия и повышения кислотности раствора, которая обеспечивается десорбированными из катионита ионами водорода. Для сорбции РЗЭ из пульпы фосфогипса наиболее предпочтительными являются макропористые сульфокатиониты, обладающие большей механической прочностью по сравнению с сульфокатионитами гелевого типа. Наиболее полно ионы РЗЭ можно перевести в твердую фазу сорбента при использовании ионитов в водородной и кальциевой форме при рН пульпы равной единице. Равновесие сорбции лантана из пульпы фосфогипса катионитом удовлетворительно описывается уравнением Фрейндлиха. Равновесие при сорбции из пульпы фосфогипса устанавливается значительно медленнее, чем при сорбции из растворов. Десорбция РЗЭ из фазы насыщенного катионита возможна растворами солей натрия, аммония и кальция различной концентрации. Лучшие результаты достигнуты при использовании раствора  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  с концентрацией  $500 \text{ г/дм}^3$  при скорости элюирования 3 удельных объема в час. Конверсию ионита в  $\text{H}^+$ -форму эффективнее проводить растворами  $\text{H}_2\text{SO}_4$  с концентрацией  $200 \text{ г/дм}^3$  и скоростью элюирования 2 удельных объема в час. При сорбционном выщелачивании происходит не только извлечение РЗЭ, но и отмывка фосфогипса от соединений фтора и фосфора.

На основании проведенных исследований разработана технологическая схема извлечения РЗЭ из фосфогипса АО «СУМЗ», позволяющая получать коллективный

концентрат РЗЭ и фосфогипс, пригодный для использования в строительной индустрии. Технология включает предварительную механоактивацию пульпы фосфогипса с последующим сорбционным выщелачиванием из нее РЗЭ и осаждением из раствора десорбции коллективного концентрата РЗЭ. Технология апробирована на специально созданной укрупненной экспериментальной установке. В процессе работы было переработано 46 тонн фосфогипса АО «СУМЗ» и получено 110 килограмм коллективного концентрата карбонатов РЗЭ с содержанием  $\Sigma\text{РЗЭ} > 50\%$ . По результатам испытаний разработанной технологии составлена балансовая схема переработки фосфогипса и подготовлено ТЭО создания производства комплексной переработки на АО «СУМЗ» мощностью 500 тыс. тонн/год.

### **Рекомендации и перспективы дальнейшей разработки темы исследования**

Перспективы дальнейшей разработки темы исследований в данном научном направлении будут заключаться в установлении более детальных закономерностей форм нахождения РЗЭ в фосфогипсе при различных способах получения ЭФК и при хранении его в отвалах с применением современных физико-химических методов.

С учетом полученных данных о формах нахождения РЗЭ в фосфогипсе, следует разрабатывать экологичные и экономически обоснованные способы извлечения РЗЭ из фосфогипса, в том числе с использованием широкого спектра активационных методов.

Развитие проекта «Переработка фосфогипса с целью получения концентрата РЗЭ» может иметь несколько вариантов:

- получение коллективных концентратов РЗЭ и использование полученного гипса в рекультивации карьеров;
- получение коллективных концентратов РЗЭ и переработка гипса до готовой продукции;
- получение групповых концентратов РЗЭ и переработка гипса до готовой продукции.

Наиболее реалистичным в существующей социально-экономической ситуации является вариант с получением коллективного концентрата карбонатов РЗЭ с последующим складированием отмытого фосфогипса на территории предприятия с последующим использованием его при производстве вяжущих.

## СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

В настоящей диссертационной работе применяются следующие сокращения и обозначения:

NPFA	Моно- и диэфирнонилфенилфосфорная кислота
RII	Resin in leach – «смола на стадии выщелачивания»
RIIP	Resin in pulp – «смола в пульпе»
АО	Акционерное общество
ВИМС	Вторичная ионная масс-спектрометрия
ДСК	Дигидрат сульфата кальция
ДЭГФК	Диэтилгексилфосфорная кислота
ИК	Инфракрасная спектроскопия
МА	Механоактивация
МК	Микрокристалл
МС-ИСП	Масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой
НИТУ МИСиС	Национальный Исследовательский Технологический Университет «МИСиС»
ОАО	Открытое акционерное общество
ОКР	Областей когерентного рассеяния
ООО	Общество с ограниченной ответственностью
ПАВ	Поверхностно-активные вещества
ПСК	Полугидрат сульфата кальция
РЗМ	Редкоземельные металлы
РЗЭ	Редкоземельные элементы
РСА	Рентгеноструктурный анализ
РСФА	Рентгеноспектральный флуоресцентный анализ
СВЧ	Сверхвысокочастотное излучение
СОЕ	Статическая обменная емкость
СУМЗ	Среднеуральский медеплавильный завод
СЭМ РСМА	Сканирующей электронной микроскопии с рентгеноспектральным микроанализом
ТБФ	Трибутилфосфат

ТГА	Дифференциально-термический анализ
ТОФО	Триоктилфосфиноксид
ТФФО	Трифенилфосфиноксид
УАС	Углеаммонийная соль
УГМК	Уральская горно-металлургическая компания
УрФУ	Уральский Федеральный Университет
ФДГ	Фосфодигидрат
ФОР	фосфиноксид разнорадикальный
ФПГ	Фосфополугидрат
ЭФК	Экстракционная фосфорная кислота

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Фосфогипс и его использование : производственное издание / В. В. Иваницкий, П. В. Классен, А.А. Новиков [и др.]. – Москва : Химия, 1990. – 224 с. – ISBN 5-7245-0088-4.
2. Позин, М. Е. Технология минеральных солей (удобрений, пестицидов, промышленных солей, окислов и кислот) : монография / М. Е. Позин. – 4-е изд., испр. – Ленинград : Химия, 1974.– Ч. 1. – 791 с.
3. Михеенков, М. А. Структурообразование, свойства и применение прессованного фосфогипса : монография / М. А. Михеенков. – [б. м.] : LAP, 2011. – 284 с. – ISBN 978-3-8465-0772-8.
4. Towards zero-waste valorisation of rare-earth-containing industrial process residues: A critical review / K. Binnemans, P. T. Jones, B. Blanpain [et al.] // Journal of Cleaner Production. – 2015. – Vol. 99. – P. 17-38.
5. Проблемы комплексного использования фосфатного сырья перспективных месторождений : обзорная информация / В. Г. Казак, Т. А. Зырина, Н. С. Мельникова, В. С. Дмитриева. – Москва : НИИТЭХИМ, 1984. – 47 с.
6. Иваницкий, В. В. Гипсовые вяжущие типа -полугидрата из фосфогипса / В. В. Иваницкий, В. А. Терехов, Л. Я. Клыкова. // Труды ВНИИСТРОМ. – 1984. – Вып. 52 (80). – С. 16-23.
7. Гордашевский, П. Ф. Технология производства  $\alpha$ -модификации полуводного гипса на Шедокском гипсовом комбинате / П. Ф. Гордашевский // Строительные материалы. – 1970. – № 11. – С.16-19.
8. Кержнер, А. М. Необходимость оптимизации нормативно-правовой базы при обращении с крупнотоннажными отходами предприятий, производящих фосфорсодержащие удобрения / А. М. Кержнер // Проблемы окружающей среды и природных ресурсов. – 2008. – № 11. – С. 18-25.
9. Маликов, В. А. Извлечение РЗЭ из фосфогипса азотной и серной кислотами / В. А. Маликов, О. К. Крылова // Цветные металлы. – 2003. – № 4. – С. 63-64.
10. Локшин, Э.П. Исследование сернокислотного выщелачивания РЗМ, фосфора и щелочных металлов из фосфодигидрата / Э. П. Локшин, О. А. Тареева, И. Р. Елизарова // Журн. прикл. химии. – 2010. – Т. 83. – № 6. – С. 906-912.

11. Фосфогипс из хибинского апатитового концентрата – реальный источник редких элементов / Э. П. Локшин, В. Н. Лебедев, В. А. Маслобоев [и др.] // Минеральное сырьё. – 2000. – № 7. – С. 122-126.

12. Исследование процесса конверсии фосфогипса в сульфат аммония / В. Н. Ламп, Т. Ф. Абашкина, Н. М. Бризицкая [и др.]. – Москва : НИИТЭХИМ, 1983. – С.8–11.

13. Патент № 2223223 С1 Российская Федерация, МПК С01F 11/48. Способ получения карбоната стронция : № 2002121655/15 : заявл. 06.08.2002 : опубл. 10.02.2004 / В. А. Колокольников, В. М. Титов ; заявитель Открытое акционерное общество "Сода".

14. Патент № 2258036 С1 Российская Федерация, МПК С01F 11/00, С01F 11/06, С01F 11/46. Способ комплексной переработки фосфогипса : № 2004117641/15 : заявл. 09.06.2004 : опубл. 10.08.2005 / В. А. Колокольников, В. М. Титов, А. А. Шатов ; заявитель Открытое акционерное общество "Сода" (ОАО "Сода").

15. Авторское свидетельство № 779365 А1 СССР, МПК С05В 11/08, С01F 11/08. Способ обработки фосфогипса : № 2553763 : заявл. 12.12.1977 : опубл. 15.11.1980 / А. Л. Олифсон, Н. А. Смелов, А. С. Балицкий, Ю. Н. Макаров ; заявитель ПРЕДПРИЯТИЕ П/Я Р-6295.

16. Исходные данные для проектирования безотходной технологии комплексной переработки фосфогипса / исполнители: В. П. Рябченко, А. Л. Олифсон, О. П. Сидоров [и др.] – Лермонтово, 1990.

17. Техничко-экономический расчёт опытно-промышленной установки комплексной переработки фосфогипса на Невинномысском ПО «АЗОТ» : отчет о НИР (заключ) / П. Нусс – Москва, 1990.

18. Патент № 2509726 С2 Российская Федерация, МПК С01F 17/00, С22В 3/06, С22В 59/00. Способ извлечения редкоземельных элементов из фосфогипса : № 2012125137/05 : заявл. 18.06.2012 : опубл. 20.03.2014 / Т. И. Муллаходжаев, А. Л. Олифсон ; заявитель Общество с ограниченной ответственностью Инженерно-производственная компания "ИНТЕРФОС".

19. Патент № 2510366 С2 Российская Федерация, МПК С01F 11/18, С01С 1/244, С01F 11/46. Способ переработки фосфогипса на сульфат аммония и фосфомел : № 2012121942/05 : заявл. 29.05.2012 : опубл. 27.03.2014 / Т. И. Муллаходжаев, А. Л. Олифсон ; заявитель Общество с ограниченной ответственностью Инженерно-производственная компания "ИНТЕРФОС".

20. Олифсон, А. Л. Основные преимущества технологии извлечения редкоземельных элементов (РЗЭ) из фосфогипса, представленной ООО ИПК "Интерфос", в сравнении с результатами исследований других компаний / А. Л. Олифсон, Т. И. Муллаходжаев // Интеллект. Инновации. Инвестиции. – 2012. – № 4. – С. 241-245.

21. Локшин, Э. П. Физико-химическое обоснование и разработка экономически целесообразной технологии извлечения лантаноидов из фосфополуhydrата / Э. П. Локшин, В. Т. Калинин // Формирование основ современной стратегии природопользования в Евро-Арктическом регионе / Российская академия наук; Кольский научный центр. – Апатиты : Кольский научный центр РАН, 2005. – С. 250-269.

22. Lokshin, E. P. A study of the sulfuric acid leaching of rare-earth elements, phosphorus, and alkali metals from phosphodihydrate / E. P. Lokshin, O. A. Tareeva, I. P. Elizarova // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2010. – Vol. 83. – № 6. – P. 958-964.

23. Efficiency of sulfuric acid leaching of lanthanides in relation to quality of phosphosemihydrate obtained from khibiny apatite concentrate / E. P. Lokshin, Yu. A. Vershkova, A. V. Vershkov, O. A. Tareeva // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2002. – Vol. 75. – № 10. – P. 1572-1576.

24. Lokshin, E. P. Leaching-out of lanthanides from waste phosphosemihydrate with sulfuric acid solutions of increased concentration / E. P. Lokshin, K. G. Ivlev, O. A. Tareeva // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2005. – Vol. 78. – № 11. – P. 1761-1766.

25. Lokshin, E. P. Activation of leaching of rare earth elements from phosphohemihydrate / E. P. Lokshin, O. A. Tareeva // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2013. – Vol. 86. – № 11. – P. 1638-1642.

26. Лебедев, В. Н. Извлечение РЗМ из фосфогипса методами выщелачивания / В. Н. Лебедев, И. П. Смирнова, В. А. Маслобоев [и др.] // Физико-химические и технологические проблемы переработки сырья Кольского полуострова : сборник научных трудов – Санкт-Петербург, 1993. – С. 56-60.

27. Маликов, В. А. Извлечение РЗЭ из фосфогипса азотной и серной кислотами / В. А. Маликов, О. К. Крылова // Цветные металлы. – 2003. – № 4. – С. 63-64.

28. Вершков, А. В. Разработка способа извлечения редкоземельных элементов при сернокислотной переработке апатита : специальность 05.16.03 : диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук / Вершков Александр Васильевич. – Апатиты, 2000. – 143 с.

29. Leaching of Some Lanthanides from Phosphogypsum Fertilizers by Mineral Acids // Arab Journal of Nuclear Sciences and Application. – 2015. – Vol. 48. – № 2. – P. 37-50.
30. Walawalkar, M. Process investigation of the acid leaching of rare earth elements from phosphogypsum using HCl, HNO<sub>3</sub>, and H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> / M. Walawalkar, C. K. Nichol, G. Azimi // Hydrometallurgy. – 2016. – Vol. 166. – P. 195-204.
31. Jarosiński, A. Development of the Polish wasteless technology of apatite phosphogypsum utilization with recovery of rare earths / A. Jarosiński, J. Kowalczyk, C. Mazanek // Journal of Alloys and Compounds. – 1993. – Vol. 200. – № 1-2. – P. 147-150.
32. Study on the Properties of Waste Apatite Phosphogypsum as a Raw Material of Prospective Applications / K. Grabas, A. Pawełczyk, W. Stręk [et al.] // Waste and Biomass Valorization. – 2019. – Vol. 10. – No 10. – P. 3143-3155.
33. Yahorava, V. Viability of phosphogypsum as a secondary resource of rare earth elements / V. Yahorava, V. Bazhko, M. Freeman // IMPC 2016 – 28th International Mineral Processing Congress : Conferense proceedings, Québec, Canada, 11-15 сентября 2016 года. – Québec, Canada: Canadian Institute of Mining, Metallurgy and Petroleum, 2016.
34. Habashi, F. The recovery of the lanthanides from phosphate rock / F. Habashi // J. Chem. Technol. Biotechnol. – 1985. – Vol. 35. – P. 5-14.
35. Kijkowska, R. Poszukiwane metod otrzymywane pierwiastkow ziem pradkich z suzowkow oniskiej ich zowartosci, jak rowniez z odpadow przemystu fosforowege / R. Kijkowska, D. Pawlowska-Kozicska // Prace Naukowe Institute Technologii Neorganicznej i Nawosow Mineralnych Politechniki Wroclawskiej. – 1986. – № 10. – S. 17-26.
36. Глущенко, Ю. Г. Выделение РЗЭ из фосфогипса: технолого-экономический аспект / Ю. Г. Глущенко, А. Б. Козырев, Ф.Д. Ларичкин // АО «Группа Компаний «Русредмет» : [сайт]. – 2021. – URL: <http://rusredmet.ru/d/378331/d/doklad-v-gornoinstitute.pdf>. (дата обращения: 11.05.2021.).
37. Технология получения редкоземельного концентрата из фосфогипса методом кучного выщелачивания / В. Ю. Кольцов, А. А. Захаров, Т. В. Власова, Н. С. Величина // Цветные металлы. – 2020. – № 2. – С. 56-61.
38. Rare earths concentration from phosphogypsum waste by two-step leaching method / Ines Hammas-Nasri, Karima Horchani-Naifer, Mokhtar Férid, Donatella Barca // International Journal of Mineral Processing. – 2016. – Vol. 149. – P. 78-83.

39. Leaching of lanthanides from phosphohemihydrate with nitric acid / E. P. Lokshin, Yu. A. Vershkova, A. V. Vershkov, O. A. Tareeva // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2002. – Vol. 75. – № 11. – P. 1753-1759.

40. 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. – № 1. – P. 1-19.

41. Al-Hwaiti, M. Removal of heavy metals from waste phosphogypsum materials using polyethylene glycol and polyvinyl alcohol polymers / M. Al-Hwaiti, K. A Ibrahim, M. Harrara // Arab Journal of chemistry. – 2019. – Vol. 12. – P. 3141-3150.

42. Treatment of phosphogypsum waste using suitable organic extractants / H. El-Didamony, M. M. Ali, M. M. Fawzy [et al.] // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. – 2011. – Vol. 291. – No 3. – P. 907-914.

43. Treatment of phosphogypsum waste produced from phosphate ore processing / H. El-Didamony, H. S. Gado, N. S. Awwad [et al.] // Journal of Hazardous Materials – 2013. – Vol. 244. – P. 596-602.

44. Kouraim, M. Leaching of lanthanides from phosphogypsum waste using nonyl phenol ethoxylate associated with HNO<sub>3</sub> and HCl / M. Kouraim, M. Fawzy, O. Helaly // International journal of basic sciences applied research. – 2014. – Vol. 16. – P. 31-44.

45. Process for lanthanides-Y leaching from phosphogypsum fertilizers using weak acids / M. S. Gasser, Z. H. Ismail, E. M. Abu Elgoud [et al.] // Journal of Hazardous Materials. – 2019. – Vol. 378. – P. 120762.

46. Патент № 2456358 С1 Российская Федерация, МПК С22В 59/00, С22В 3/04, С22В 3/18. Способ переработки фосфогипса : № 2010144166/02 : заявл. 29.10.2010 : опубл. 20.07.2012 / Т. В. Башлыкова, А. В. Вальков, А. Б. Живаева [и др.] ; заявитель Федеральное государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Национальный исследовательский технологический университет "МИСиС", Общество с ограниченной ответственностью "НВП Центр-ЭСТАГео".

47. Rare earth elements recovery and sulphate removal from phosphogypsum waste waters with sulphate reducing bacteria / J. Mäkinen, M. Bomberg, M. Salo [et al.] // Solid State Phenomena. – 2017. – Vol. 262. – P. 573–576.

48. Lokshin, E. P. Specific features of sulfuric acid leaching-out of lanthanides from phosphohemihydrate / E. P. Lokshin, O. A. Tareeva // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2008. – Vol. 81. – № 1. – P. 8-13.

49. Акаев, О. П. Сокристаллизация фосфат-ионов с гипсом в процессе его роста / О. П. Акаев // Юбилейная научно-техническая конференция Ивановской государственной архитектурно-строительной академии, посвященная 15-летию учреждения Ивановского инженерно-строительного института, (13-15 марта 1996 г.). – Иваново, 1996. – С. 5.

50. Локшин, Э. П. Проблемы выделения редкоземельных металлов при сернокислотной переработке хибинского апатитового концентрата / Э. П. Локшин, А. В. Вершков, Ю. А. Вершкова // Металлы. – 2001. – № 1. – С. 42-50.

51. Lokshin, E. P. Effect of sulfuric acid and sodium cations on the solubility of lanthanides in phosphoric acid / E. P. Lokshin, O. A. Tareeva, T. G. Kashulina // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2008. – Vol. 81. – № 1. – P. 1-7.

52. Kijkowska R. Fundamentals of non-waste processing of apatite phosphogypsum : монография / R. Kijkowska. – Wrocław, Poland : Scientific Works of Wrocław University of Technology, 1989. – 28 p (in Polish).

53. Lokshin, E. P. Desulfation of rare-earth concentrates / E. P. Lokshin, O. A. Tareeva, T. G. Kashulina // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2006. – Vol. 79. – № 4. – P. 534-538.

54. Spedding, F. H. Conductances, solubilities and ionization constants of some rare earth sulfates in aqueous solutions at 25° / F. H. Spedding, S. Jaffe // Journal of the American Chemical Society. – 1954. – Vol. 76. – № 3. – P. 882-884.

55. Rard, J. Electrical conductances of some aqueous rare earth electrolyte solutions at 25. deg. III. Rare earth nitrates / J. Rard, F. Spedding // The Journal of Physical Chemistry A. – 1975. – Vol. 79. – P. 257-262.

56. Solubility of lanthanide fluorides in nitric acid solution in the dissolution process of FLUOREX reprocessing system [Текст] / O. Amano, A. Sasahira, Y. Kani [et al.] // Journal of Nuclear Science and Technology. – 2004. – Vol. 41. – P. 55-60.

57. Патент № 2599299 С2 Российская Федерация, МПК С01F 11/46, С22В 3/08, С01F 17/00. Способ обработки фосфатной породы : № 2014115623/05 : заявл. 23.10.2012 : опубл. 10.10.2016 / А. Жермо, Т. Гиди, Д. Фати.

58. Махнач, А. А. Редкоземельные элементы и стронций в фосфогипсе / А. А. Махнач, Л. Ф. Гулис., Е. Ю. Трацевская // Природные ресурсы. – 2009. – № 2. – С. 5-10.

59. Influence of the composition of phosphate rock on the amount of water insoluble phosphate impurities in semihydrate phosphogypsum / Nora Kybartienė, Z. Valančius, V. Leškevičienė, L. Urbonas // *Ceramics-Silikáty*. – 2015. – Vol. 59. – P. 29-36.

60. Патент № 12699 С1 Республика Беларусь, МПК (2006) В03В 5/00, С01F 17/00, В09В 3/00, С01F 11/00. Способ утилизации фосфогипса : № а 20061369 : заявл. 29.12.2006 : опубл. 30.08.2008 / В. Э. Ковдерко, Л. П. Малявко, Н. В. Половиков.

61. Phosphogypsum processing for rare earths recovery—a review / X. Yang, D. Salvador, H. Makkonen, L. Pakkanen // *Natural Resources*. – 2019. – Vol. 10 (9). – P. 325-336.

62. Kowalczyk, J. The effect of ultrasound on the process of acidic leaching of apatite phosphogypsum = Wpływ ultradźwięków na proces kwaśnego ługowania fosfogipsu roapatytowego. *Physicochemical / J. Kowalczyk // Problems of Mineral Processing*. – 1994. – Vol. 28(1). – P. 159-163.

63. Патент № 2104938 Российская федерация, МПК С01А 17/00. Способ извлечения редкоземельных элементов из фосфогипса : № 96119235/25 : заявл. 26.09.1996 : опубл. 20.02.1998 / Вальков А. В., Вальков Д. А. ; заявитель ТОО «Мицар».

64. Розенберг, Л. Д. Физика и техника мощного ультразвука. В 3 томах. Том 3. Физические основы ультразвуковой технологии : монография / Л. Д. Розенберг. – Москва : Наука, 1970. – 689 с.

66. Патент № 2412265 Российская федерация, МПК С22В 59/00 (2006.01), С22В 3/06 (2006.01), С22В 3/24 (2006.01). Способ извлечения редкоземельных элементов из фосфогипса : № 2009127311/02 : заявл. 16.07.2009 : опубл. 20.02.2011 / Абрамов Я. К., Веселов В. М., Зелевский В. М. [и др.] ; заявитель ЗАО «Твин Трейдинг Компани».

66. Патент № 2526907 Российская федерация, МПК С22В 59/00 (2006.01), С22В 3/06 (2006.01), С22В 3/44 (2006.01), С01F 17/00 (2006.01). Способ извлечения редкоземельных элементов из фосфогипса : № 2013112469/02 : заявл. 20.03.2013 : опубл. 27.08.2014 / Рябинский А. М., Копытков А. М., Канцель А. В. [и др.] ; заявитель ООО «МИЦ-Геосистемы».

67. Innovative Application of Microwave Treatment for Recovering of Rare Earth Elements from Phosphogypsum / A. Lambert, J. Anawati, M. Walawalkar [et al.]. // *ACS Sustainable Chem. Eng.* – 2018. – Vol. 6. – P. 16471–16481.

68. Сучков, В. П. Гипсовые строительные материалы и изделия, полученные механохимической активацией техногенного сырья : специальность 05.23.05 «Строительные материалы и изделия» : автореферат диссертации на соискание ученой степени доктора технических наук / Владимир Павлович Сучков ; Санкт-Петербургский государственный архитектурно-строительный университет. – Санкт-Петербург, 2009. – 40 с.

69. Манкеевич, Я. В. Влияние механоактивации фосфогипсовой сырьевой смеси на гидратацию и твердение ангидритового вяжущего / Я. В. Манкеевич, Л. И. Сычева // Успехи в химии и химической технологии. – 2014. – №8 (157). – С. 61-64.

70. Михеенков, М. А. Прессование как способ повышения физико-механических свойств гипсового вяжущего / М. А. Михеенков // Вестник МГСУ. – 2009. – №3. – С. 173-182.

71. Косенко, Н. Ф., Филатова Н. В. Влияние механоактивации на свойства прессованных гипсовых материалов / Н. Ф. Косенко, Н. В. Филатова // Известия ВУЗов. Химия и химическая технология. – 2007. – №9. – С. 99-100.

72. Strydom, C. A. Dehydration behaviour of a natural gypsum and a phosphogypsum during milling / C. A. Strydom, J. H. Potgieter // Thermochim. Acta. – 1999. – Vol. 332 (1). – P. 89-96.

73. Gaiducis, S. Influence of Mechanical Activation on Hardening Structure of Composite Phosphogypsum Binder = Mechaninės aktyvacijos įtaka sukietėjusios kompozicinės fosfogipso rišamosios medžiagos struktūrai / S. Gaidučis; J. Žvironaitė // Chemical Technology = Cheminė technologija. – 2009. – №1(50). – P. 69–75.

74. Вершков, А. В. Разработка способа извлечения редкоземельных элементов при сернокислотной переработке апатита : специальность 05.16.03 «Металлургия цветных и редких металлов» : диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук / Вершков Александр Васильевич ; Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева Кольского научного центра Российской Академии Наук. – Апатиты, 2000. – 143 с.

75. Todorovsky, D. Influence of Mechanoactivation on Rare Earths Leaching from Phosphogypsum / D. Todorovsky, A. Terziev, M. Milanova // Hydrometallurgy. – 1997. – Vol. 45. – P. 13-19.

76. How the fertilizer industry is reusing phosphogypsum // Международной Ассоциации Удобрений (IFA) : [сайт]. – Париж, Франция, 2020. – URL: [https://www.fertilizer.org/public/resources/publication\\_detail.aspx?SEQN=6057&PUBKEY=BE5A80B-5DAF-4DF8-93AE-E0D8F6D0D5BB](https://www.fertilizer.org/public/resources/publication_detail.aspx?SEQN=6057&PUBKEY=BE5A80B-5DAF-4DF8-93AE-E0D8F6D0D5BB) (дата обращения: 17.11.2020).

77. Грошева, Л. П. Химическая технология: Сборник лабораторных работ / Л. П. Грошева. – Великий Новгород: НовГУ им. Ярослава Мудрого, 2007. – 76 с.

78. Петров, Н. Н. Диагностика поверхности с помощью ионных пучков : монография / Н. Н. Петров, И. А. Аброян ; М-во высш. и сред. спец. образования РСФСР. – Ленинград : Издательство Ленинградского университета, 1977. – 160 с. : ил.

79. Фирменс, Л. Электронная и ионная спектроскопия твердых тел : монография / Л. Фирменс, Дж. Вэнник, В. Декейсера ; под редакцией Л. Фирменса. – Москва : Мир, 1981. – 467 с.

80. Бушуев, Н.Н., Костюк А.Г., Казак В.Г. Физико-химическое исследование процессов сокристаллизации сульфатов кальция и стронция / Н. Н. Бушуев, А. Г. Костюк, В. Г. Казак // Журнал прикладной химии. – 1984. – Т.57, № 2. – С. 249-254.

81. Bourgier, V. Influence des ions monohydrogénophosphates et fluorophosphates sur les propriétés des phosphogypses et la réactivité des phosphoplâtres : Sciences de l'ingénieur [physics] / Véronique Bourgier ; Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne. – Français, 2007. – 240 p.

82. Aslanian, S. Isodimorphe Substitution im  $\text{CaSO}_4\text{-CaHPO}_4\text{-H}_2\text{O}$ -System / S. Aslanian, D. Stoilova, R. Petrova // Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie. – 1980. –Т. 465, № 1. – P. 209-220.

83. Наумов, А. В. Гипс Верхне-Паратунского месторождения термальных вод / А. В. Наумов, А. В. Сергеева // Проблемы комплексного геофизического мониторинга Дальнего Востока России : труды пятой научно-технической конференции, (27 сентября - 3 октября 2015 года, Петропавловск-Камчатский). / Отв. ред. Чебров В.Н. Обнинск: ГСРАН, 2015. – С. 86–90.

84. Bouhlassa, S. The effect of fluoride and silicate ions on the coprecipitation of gadolinium with calcium in phosphoric and sulpho-phosphoric media / S. Bouhlassa, F. Salhamen, // Radiochimica Acta International journal for chemical aspects of nuclear science and technology. –2012. – Vol. 101(3). – P. 175-184.

85. Мелихов, И. В. Сокристаллизация : монография / И. В. Мелихов, М. С. Меркулова. – Москва: Химия, 1975. – 280 с.
86. Witkamp, G. J: Crystallization of calcium sulphate and uptake of impurities : Ph.D. in Chemistry thesis / Geert Jan Witkamp, Delft University of Technology. – Delft, 1989. – 221 p.
87. Mobility of rare earth elements, yttrium and scandium from a phosphogypsum stack: environmental and economic implications / C. R. Cánovas, F. Macías, R. P. López, J. M. Nieto // Science of The Total Environment. – 2018. – Vol. 618. – P. 847-857.
88. Study on the properties of waste apatite phosphogypsum as a raw material of prospective applications / K. Grabas, A. Pawełczyk, W. Stręk [et al.] // Waste Biomass Valor. – 2019. – Vol. 10. – P. 3143-3155.
89. Becker, J. S. Inorganic mass spectrometry. Principles and applications : monograph / J. S. Becker. – Chichester: John Wiley & Sons, Ltd., 2007.– 496 p.
90. Hammas. I. Characterization and optical study of phosphogypsum industrial waste / I. Hammas, K. Horchani-Naifer, M. Ferid // Studies in chemical process technology. – 2013. – Vol. 1(2). – P. 30-36.
91. Таперова, А. А. Кинетика превращения кристаллогидратов сульфата кальция в присутствии фосфорной кислоты / А. А. Таперова, М. Н. Шульгин // Журнал прикладной химии. – 1950. – Т. 23, № 1. – С. 32-51.
92. Валиев, Р. З. Кристалло-геометрический анализ межкристаллитных границ в практике электронной микроскопии : монография / Р. З. Валиев, А. Н. Вергазов, В. Ю. Герцман. – Москва : Наука, 1991. – 231 с.
93. Состав и характер включений фосфорных соединений редкоземельных элементов в структуру фосфогипса / Н. В. Зык, В. О. Шункевич, В. В. Зык, А. В Карпунин // Журнал научных публикаций аспирантов и докторантов. – 2015. – №11. –С. 113-115.
94. Методы анализа поверхностей / Г. Венер, Д. Лихтман, Т. Бак [и др.] ; пер. с англ. под ред. [и с предисл.] В. В. Кораблева, Н. Н. Петрова ; под ред. А. Зандерны. – Москва : Мир, 1979. – 582 с.
95. Каур, И. Диффузия по границам зерен и фаз / И. Каур, В. Густ ; пер. с англ. Б. Б. Страумала ; под ред. Л. С. Швиндлермана. – Москва : Машиностроение, 1991. - 445 с. – ISBN 5-217-01296-X.

96. Shannon, R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides / R. D. Shannon // *Acta Crystallogr. Sect. A.* – 1969. – Vol. 32 (5). – P. 751-767/

97. Freyer, D. Crystallization and Phase Stability of  $\text{CaSO}_4$  and  $\text{CaSO}_4$  – Based Salts / D. Freyer, W. Voigt // *Monatshefte für Chemie.* – 2003. – Vol. 134. – P. 693–719.

98. Non-marine evaporites with both inherited marine and continental signatures: The Gulf of Carpentaria, Australia, at ~70 ka / E. Playà, D. I. Cendón, A. Travé [et al.] // *Sediment. Geol.* – 2007. – Vol. 201. – P. 267–285.

99. Alhassanieh, O. Sorption and migration of Cs, Sr and Eu in gypsum-groundwater system / O. Alhassanieh, O. Mrad, Z. Ajji // *Nukleonika.* – 2012. – Vol. 57 – P. 125-131.

100. Соосаждение европия с осадком дигидрата сульфата кальция / Д. Г. Бердоносова, Е. В. Бурлакова, Л. Н. Иванов [и др.] // *Журнал прикладной химии.* – 1989. – Т. 62, № 2. – С. 251-254.

101. Dutrizac, J. E. The behaviour of the rare earth elements during gypsum ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) precipitation/ J. E. Dutrizac // *Hydrometallurgy.* – 2017. – Vol. 174 – P. 38-46.

102. Мещеряков, Ю. Г. Гипсовые попутные промышленные продукты и их применение в производстве строительных материалов / Ю. Г. Мещеряков. – Ленинград : Стройиздат, 1982 – 143 с.

103. Location and stability of europium in calcium sulfate and its relevance to rare earth recovery from phosphogypsum waste / R. Shivaramaiah, W. Lee, A. Navrotsky [et al.] // *American Mineralogist.* – 2016. – Vol. 101 (8) – P. 1854-1861.

104. Бобрик, В. М. Соосаждение в системах трех гетеровалянтных ионов / В. М. Бобрик // *Журнал аналитической химии.* – 1976. – Т. 31, № 7. – С. 1262-1267.

105. Взаимное влияние элементов при соосаждении. Влияние щелочных металлов на сокристаллизацию редкоземельных элементов с сульфатами щелочноземельных металлов / Г. И. Цизин, Г. И. Малофеева, К. И. Тобелко [и др.] // *Журнал аналитической химии.* – 1984. – Т. 39, № 3. – С. 389-396.

106. Взаимное влияние элементов при соосаждении. Сокристаллизация редкоземельных элементов в условиях образования двойных сульфатов щелочных и щелочноземельных металлов / Г. И. Цизин, Г. И. Малофеева, К. И. Тобелко [и др.] // *Журнал аналитической химии.* – 1985. – Т. 40, № 11. – С. 1962-1970.

107. Бобрик, В. М. Соосаждение редкоземельных элементов в системах трех гетеровалентных ионов с сульфатами щелочных и щелочноземельных металлов / В. М. Бобрик // Радиохимия. – 1977. – Т. 19, № 5. – С. 606-610.

108. Kushnir, J. The coprecipitation of strontium, magnesium, sodium, potassium and chloride ions with gypsum. An experimental study / J. Kushnir // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 1980. – Vol. 44, Issue 10. – P. 1471-1482.

109. Kushnir, J. The partitioning of seawater cations during the transformation of gypsum to anhydrite / J. Kushnir // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 1982. – Vol. 46, Issue 3. – P. 433-446.

110. Характер включения РЗЭ цериевой подгруппы в структуру кристаллогидратов сульфата кальция / Н. Н. Бушуев, А. Г. Набиев, И. А. Петропавловский, И. С. Смирнова // Журнал прикладной химии. – 1988. – Т. 61, № 10. – С. 2153-2158.

111. Влияние редкоземельных элементов на кристаллизацию сульфата кальция / Н. Н. Бушуев, А. Г. Набиев, И. А. Петропавловский, В. Ф. Кармышов // Труды Московского химико-технологического института им. Д.И. Менделеева. – 1987. – № 145. – С. 117-122.

112. К вопросу о распределении редкоземельных элементов и стронция в фосфогипсе сернокислотной переработки Хибинского апатитового концентрата / Э. П. Локшин, А. В. Вершков, Ю. А. Вершкова [и др.] // Химия и химическая технология в освоении природных ресурсов Кольского полуострова. Тезисы докладов научной конференции (22-24 сентября 1998 года, Апатиты). – Апатиты, 1998. – С. 31-32.

113. Самонов, А. Е. Новые данные по минеральным формам редких металлов в фосфогипсовых отходах / А. Е. Самонов // Доклады академии наук. – 2011. – Т. 440, № 2. – С. 234-237.

114. Бушуев, Н. Н. Физико-химическое исследование процессов сокристаллизации сульфата кальция и стронция / Н. Н. Бушуев, А. Г. Костюк, В. Г. Казак // Журнал прикладной химии. – 1984. – Т. 57, № 2. – С. 249-254.

115. Комплексное использование апатитового концентрата / Т. Ф. Абашкина, В. Г. Казак, И. О. Мельникова [и др.] // Химическая промышленность. – 1977. – № 12. – С. 22-24.

116. Брэгг, У. Л. Кристаллическая структура минералов / У. Л. Брэгг, Г. Ф. Кларингбулл ; пер. с англ. В. Б. Александрова, М. Т. Дмитриевой, В. А. Дрица [и др.] ; под ред. В. А. Франк-Каменецкого. – Москва : Мир, 1967. – 390 с.

117. Горбунова, В. В. Изучение и разработка полугидратно-дигидратного метода получения фосфорной кислоты из апатитового концентрата : специальность 05.17.01 «Технология неорганических веществ» : диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук / Горбунова Валентина Васильевна ; Ленинградский Технологический институт им. Ленсовета. – Ленинград, 1976. – 158 с.

118. Гриневич, А. В. Изучение процесса кристаллизации полугидрата сульфата кальция в производстве экстракционной фосфорной кислоты : [б. спец] : автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук / Гриничев Александр Викторович ; Уральск. политехнический институт им. С. М. Кирова. – Свердловск, 1971. – 21 с.

119. Бушуев, Н. Н. Взаимодействие сульфатов кальция и стронция при температуре 800 °С / Н. Н. Бушуев, А. Г. Костюк, В. Г. Казак // Журнал прикладной химии. – 1984. – Т. 57, № 3. – С. 674-677.

120. Feldmann, T. Influence of impurities on crystallization kinetics of calcium sulfate dihydrate and hemihydrate in strong HCl-CaCl<sub>2</sub> solutions / T. Feldmann, G. P. Demopoulos // Ind. Eng. Chem. Res. – 2013. – Vol. 52 (19). – P. 6540–6549.

121. Sadri, F. Substitution of calcium with Ce, Nd, Er, and Tb in the structure of microcrystals of calcium sulfates with controlled hydration water: a proposed mechanism / F. Sadri, R. Kim, A. Ghahreman // Crystal Growth & Design. – 2019. – Vol. 19 (5). – P. 2621-2631.

122. Молчанов, В. И. Активация минералов в процессе измельчения : монография / В. И. Молчанов, О. Г. Селезнева, Е. Н. Жирнов. – Москва. : Недра, 1988. – 208 с. – ISBN 5-247-00020-X.

123. Применение ультратонкого измельчения при переработке минерального сырья / А. В. Аксенов, А. А. Васильев, В. Н. Охотин, А. А. Швец // Известия высших учебных заведений. Цветная металлургия. – 2014. – № 2. – С. 20-25.

124. Технология IsaMill™ : [сайт]. – URL: <https://www.isamill.com/ru/> (дата обращения: 22.01.2021).

125. Интенсификация извлечения РЗМ из фосфогипса / В. Н. Рычков, Е. В. Кириллов, С. В. Кириллов, [и др.]. // Актуальные вопросы получения и применения РЗМ : Сборник материалов международной научно-практической конференции (Москва, 21–22 октября 2014 г.). Москва: ОАО «Институт «ГИНЦВЕТМЕТ». 2017. – С. 19–35.

126. Ермилов, А.Г. Методика оценки реакционной способности отдельных компонентов предварительно активированных материалов (шихт, концентратов руд) / А.Г. Ермилов, Е.В. Богатырева // Ноу-хау зарегистрировано в Депозитарии ноу-хау Отдела защиты интеллектуальной собственности ГОУ ВПО МИСиС №122-012-2005 от 23 декабря 2005 года.

127. Ферсман, А. Е. Избранные труды. Т.4 / А. Е. Ферсман. – Москва : Изд-во АН СССР, 1958, – 588 с.

128. Зуев, В. В. Энергоплотность, свойства минералов и энергетическое строение Земли : монография / В. В. Зуев ; АО открытого типа "Ин-т механообр". – Санкт-Петербург : Наука, 1995. – 128 с. – ISBN 5-02-024825-8.

129. Биргер, И. А. Остаточные напряжения : монография / И. А. Биргер. – Москва : Машгиз, 1963. – 236 с.

130. Патент №2613388 Российская Федерация, МПК C04B 11/02 (2006.01). Способ получения высокопрочного гипса : № 2015137951 : заявл. 07.09.2015 : опубл. 16.03.2017 / Богатырева Е. В., Ермилов А. Г., Кучина И. Ю., Евтушенко А. В. ; Заявитель АО "ОХК "УРАЛХИМ". – 2 с.

131. Ребиндер, П. А. Поверхностные явления в твердых телах в процессах их деформации и разрушения / П. А. Ребиндер, Е. Д. Щукин // Успехи физических наук. – 1972. – Т. 108, № 1. – С. 3-42.

132. Громов, В. В. Воздействие ионизирующего излучения на процессы растворения / В. В. Громов // Успехи химии. – 1978. – Т. 47, № 4. – С. 577-602.

133. Influence of mechanoactivation on kinetics of REE leaching from phosphogypsum / A. S. Malyshev, S. V. Kirillov, E. V. Kirillov [et al.] // AIP Conference Proceedings : Proceedings of the VI International Young Researchers Conference Physics, Technologies and Innovation, PTI 2019, (Ekaterinburg, May 20-23, 2019). – Ekaterinburg : American Institute of Physics Inc. – 2019. – P. 020038.

134. Ласкорин, Б. Н. Сорбционное извлечение урана из пульпы и растворов / Б. Н. Ласкорин // Атомная энергия. – 1960. – Т. 9, № 4. – С. 286-296.

135. Brown, J. Re-emergence of resin in pulp with strong base resins as a low-cost, technically viable process for uranium recovery / J. Brown, J. R. Goode, C. Flemin // CIM Journal. – 2011. – Vol. 2, № 2. – 12 p. – URL: <https://www.sgs.com.au/~//media/Global/Documents/Technical%20Documents/SGS%20Techn>

ical%20Papers/SGS%20MIN%20TP2010%2002%20Uranium%20Recovery%20using%20Resin%20in%20Pulp.pdf (дата обращения: 13.11.2020).

136. Cloete, F. L. D. The Relix process for the resin-in-pulp recovery of uranium / F. L. D. Cloete // Journal of the South African Institute of Mining and Metallurgy. – 1981. – Vol. 81 (3). – P. 66-73.

137. Roshani, M. Resin-in-pulp method for uranium recovery from leached pulp of low grade uranium ore / M. Roshani, K. Mirjalili // Hydrometallurgy. – 2007. – Vol. 85. – P. 103-109.

138. Udayar, T. Recovery of uranium from dense slurries via resin-in-pulp / T. Udayar, M. Kotze, O. Yahorava // Proceedings of the 6th Southern African Base Metals Conference, (Phalaborwa, South Africa, 18-20 July 2011). The Southern African Institute of Mining and Metallurgy. – 2011. – P. 49-64.

139. Van Tonder, D. Uranium recovery from acid leach liquors: The optimisation of RIP/SX flow sheets / D. Van Tonder, B. Van Hege // Proceedings of the 4th Southern African Base Metals Conference, (Swakopmund, Namibia, 23-25 July 2007). The Southern African Institute of Mining and Metallurgy. – 2007. – P. 241-260.

140. Ласкорин, Б. Н. Процессы сорбции и экстракции из пульпы и растворов в гидрометаллургии / Б. Н. Ласкорин // ЖВХО им. Менделеева. – 1970. – Т.15, № 4. – С. 388-393.

141. Лодейщиков, В. В. Технология извлечения золота и серебра из упорных руд : монография / В. В. Лодейщиков. – Иркутск : ОАО «Иргиредмет», 1999. – Т.2. – 452 с.

142. Fleming, C. A. Small-scale pilot-plant tests on the resin-in-pulp extraction of gold from cyanide media / C. A. Fleming, G. Cromberge // Journal of The South African Institute of Mining and Metallurgy. – 1984. – Vol. 84. – P. 369-378.

143. Van Deventer, J. Comparison of resin-in-solution and carbon-in-solution for the recovery of gold from clarified solutions / J. Van Deventer, J., Wyethe, J.P., Kotze, M.H. Shannon // Journal of The South African Institute of Mining and Metallurgy. – 2000. – Vol. 100 (4). – P. 221-228.

144. Заставный, А.М. Сорбционная технология извлечения меди из растворов кучного выщелачивания окисленных медных руд / А. М. Заставный, В. Г. Арамян, Э. А. Меликян // Цветные металлы. – 1984. – № 4. – С. 797-801.

145. Черный, М. Л. Сорбционное извлечение редкоземельных и цветных металлов из шахтных вод и пульп : специальность 05.17.02 «Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов» : диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук / Черный Максим Львович ; ГОУ ВПО «Уральский государственный технический университет - УПИ». – Екатеринбург, 2005. – 138 с.

146. McKevitt, B. R. An ion exchange loading correlation for the simulation of base metal resin-in-pulp circuits : Materials Engineering : PhD thesis / Bethan Ruth Mckevitt ; University of British Columbia. – Vancouver, 2012. – 251 p.

147. Mendes, F. Selective nickel and cobalt uptake from pressure sulfuric acid leach solutions using column resin sorption / F. Mendes, A. Martins // International Journal of Mineral Processing. – 2005. – Vol. 77. – P. 53-63.

148. Littlejohn, P. Selective elution of nickel and cobalt from iminodiacetic acid cation exchange resin using ammoniacal solutions / P. Littlejohn, J. Vaughan // Hydrometallurgy. – 2014. – Vol. 141. – P. 24-30.

149. Nicol, M. J. The development of a resin-in-pulp process for the recovery of nickel and cobalt from laterite leach slurries / M. J. Nicol, Z. Zainol // International Journal of Mineral Processing. – 2009. – Vol. 72 (1-4). – P. 407-415.

150. Zainol, Z. Comparative study of chelating ion exchange resins for the recovery of nickel and cobalt from laterite leach tailings / Z. Zainol, M. J. Nicol // Hydrometallurgy. – Vol. 96 (4). – P. 283-287.

151. Уманский, А. Б. Извлечение никеля из гидратных пульп на аминокарбоксильных катионитах / А. Б. Уманский, А. М. Ключников // Известия высших учебных заведений. Цветная металлургияю. – 2013. – №1. – С. 32-35.

152. Фролов, С.И. Оценка коэффициента масштабного перехода от периодического лабораторного сорбционного эксперимента к непрерывному производственному процессу / С. И. Фролов, С. И. Водеников, Л. И. Водолазов // ЖПХ. – 1987. – Т. 60, № 4.– С. 797-801.

153. Taylor, M. J. C. Recovery of vanadium from waste solids and solutions using an ion-exchange process / M. J. C. Taylor, B. R. Green, J. P. Wyethe [et al.] // Minprex 2000 International Congress on Mineral Processing and Extractive Metallurgy proceedings, (11-13 September 2000, Melbourne). – Melbourne, Victoria, 2000. – P. 221-226.

154. Green, B. R. Resin-in-pulp - after gold, where next? / B. R. Green, M. H. Kotze, J. P. Engelbrecht // EPD Congress 1998 : proceedings of sessions and symposia held at the TMS annual meeting, (16-19 February 1998, San Antonio). – San Antonio, 1998. – P. 119-136.

155. Johns, M. W. A resin-in-leach process for the extraction of manganese from an oxide / M. W. Johns, A. Mehmet // Proceeding of MINTEK 50 : International Conference on Mineral Science and Technology. Council for Mineral Technology, (26-30 March 1984, Sandton, South Africa). – Randburg, South Africa. – 1985. – P. 637-645.

156. Сорбционное выщелачивание редкоземельных металлов из вторичного сырья / Л. Н. Адеева, Т. А. Диденко, В. В. Никитина [и др.] // Известия ВУЗов. Химия и химическая технология. – 2013. – Т. 56, № 12. – С. 59-62.

157. Saikova, S. (2015). Reaction-ion-exchange techniques recovery of valuable components from mineral and technogenic raw materials and production of the dispersed substances / S. Saikova, G. Pashkov, M. V. Panteleeva // Journal of Siberian federal university. engineering & technologies. – 2015. – №8. – P. 482-493.

158. Lokshin, E. P. Sorption of rare-earth elements from phosphogypsum sulfuric acid leaching solutions / E. P. Lokshin, O. A. Tareeva, I. R. Elizarova // Theor Found Chem Eng. – 2015. – Vol. 49. – P. 773-778.

159. Извлечение редкоземельных элементов из твердых отходов производства фосфорной кислоты с последующей сорбцией на катионообменных смолах / А. В. Артамонов, Д. Н. Смирнова, Н. Н. Смирнов, А. П. Ильин // Изв. вузов. Химия и хим. технология. – 2017. – Т. 60, № 10. – С. 87-93.

160. Padayachee, A. The use of ion exchange resins to recover Rare Earths from apatite gypsum residue / A. Padayachee, M. Johns, B. Green // Ion exchange developments and applications: proceedings of IEX'96. Royal Society of Chemistry Information Services, Churchill College: Cambridge, 1996. – P. 380-387.

161. Yahorava, V. Viability of phosphogypsum as a secondary resource of rare earth elements / V. Yahorava, V. Bazhko, M. Freeman // Proceedings of a meeting : XXVIII International Mineral Processing Congress (IMPC 2016), (11-15 September, Québec City, Canada). – Quebec City, Canada. – 2016. – Vol. 9. – P. 5239.

162. Сайкина, О. Ю. Сорбционное извлечение редкоземельных металлов в процессе переработки фосфогипса / О. Ю. Сайкина, О. В. Юрасова, С. А. Василенко // Цветные металлы. – 2016. – № 12(888). – С. 44-49.

163. Virolainen, S. Recovering rare earth elements from phosphogypsum using a resin-leach process: Selection of resin, leaching agent, and eluent / S. Virolainen, E. Repo, T. Sainio // Hydrometallurgy. – 2019. – Vol. 189. – P. 105125.

164. Патент № 2471011 С1 Российская Федерация, МПК С22В 59/00 (2006.01), С22В 3/04 (2006.01), С22В 3/24 (2006.01). Способ извлечения редкоземельных металлов из фосфогипса : № 2011146510/02 : заявл. 16.11.2011 : опубл. 27.12.2012 / С. В. Колясников, М. М. Борисов, Е. В. Кириллов, М. Л. Рыбина ; заявитель Общество с ограниченной ответственностью "Научно-производственное предприятие Уралхим". – 7 с.

165. Патент № 2473708 С1 Российская Федерация, МПК С22В 59/00 (2006.01), С22В 3/08 (2006.01), С22В 3/24 (2006.01). Способ извлечения редкоземельных элементов из фосфогипса : № 2011133281/02 : заявл. 09.08.2011 : опубл. 27.01.2013 / В. Н. Рычков, Е. В. Кириллов, А. Л. Смирнов [и др.] ; заявитель Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина". – 6 с.

166. Патент № 2491362 С1 Российская Федерация, МПК С22В 59/00 (2006.01), С22В 3/08 (2006.01), С22В 3/24 (2006.01). Способ извлечения редкоземельных металлов из фосфогипса : № 2012127470/02 : заявл. 03.07.2012 : опубл. 27.08.2013 / К. С. Фокин, Е. О. Нестерова ; заявитель Общество с ограниченной ответственностью Минерал "Нано-Технология". – 13 с. : ил.

167. Патент № 2610203 С1 Российская Федерация, МПК С22В 59/00 (2006.01), С22В 3/24 (2006.01). Способ сорбционного извлечения редкоземельных элементов из пульпы : № 2015151795 : заявл. 02.12.2015 : опубл. 08.02.2017 / Т. В. Молчанова, В. А. Пеганов, В. Д. Косынкин [и др.] ; заявитель Акционерное общество "Ведущий научно-исследовательский институт химической технологии". – 4 с.

168. Патент № 2663512 С1 Российская Федерация, МПК С22В 59/00 (2006.01), С22В 3/08 (2006.01), С22В 3/24 (2006.01). Способ извлечения редкоземельных элементов из фосфогипса : № 2017141684 : заявл. 29.11.2017 : опубл. 07.08.2018 / А. В. Нечаев, С. В. Шестаков, А. С. Сибилев, А. В. Смирнов ; заявитель Общество с ограниченной ответственностью "Научно-производственная компания "Русредмет". – 14 с. : ил.

169. Андреева, Т. Б. Методические рекомендации по определению фторсодержащих веществ в сырье, продуктах и отходах производств фосфора и фосфорных удобрений / составители : Т. Б. Андреева, Л. Н. Белякина ; под.ред. И. Б. Грикунова. – изд. 2-е.– Ленинград : «ЛенНИИГипрохим», 1983. – 32 с.

170. Вопросы физической химии растворов электролитов / Под ред. Г.И. Микулин . – Ленинград : Химия, Ленинград, 1968. – 438 с.

171. Purolite - Пьюролайт С 150 : описание продукта // Purolite = Пьюролайт : [сайт]. – URL: <https://www.purolite.com/ru/product-pdf/C150.pdf> (дата обращения: 17.11.2020).

172. Purolite - Пьюролайт SGC650 : описание продукта // Purolite = Пьюролайт : [сайт]. – URL: <https://www.purolite.com/ru/product-pdf/SGC650.pdf> (дата обращения: 17.11.2020).

173. Purolite - Пьюролайт A100CPLUS-4317 : описание продукта // Purolite = Пьюролайт : [сайт]. – URL: <https://www.purolite.com/ru/product-pdf/A100CPLUS-4317.pdf> (дата обращения: 17.11.2020).

174. Purolite - Пьюролайт A500CPLUS : описание продукта // Purolite = Пьюролайт : [сайт]. – URL: <https://www.purolite.com/ru/product-pdf/A500CPLUS.pdf> (дата обращения: 17.11.2020).

175. Purolite - Пьюролайт MTA1930 : описание продукта // Purolite = Пьюролайт : [сайт]. – URL: <https://www.purolite.com/ru/product-pdf/MTA1930.pdf> (дата обращения: 17.11.2020).

176. ГОСТ 10896-78 Иониты. Подготовка к испытанию : межгосударственный стандарт : дата введения 1980-01-01 / разработан и внесен Министерством химической промышленности СССР. – Изд. Официальное. – Москва : ИПК Издательство стандартов, 1978. – 6 с.

177. Воюцкий, С. С. Курс коллоидной химии : учебник для химико-технологических вузов / С. С. Воюцкий. – 2-е изд., перераб. и доп. – Москва : Химия, 1976. – 512 с.

178. Application of the Freundlich adsorption isotherm in the characterization of molecularly imprinted polymers / R. J. Umpleby, S. C. Baxter, M. Bode [et al.] // *Analytica Chimica Acta*. – 2001. – Vol. 435. – No 1. – P. 35-42.

179. Dubinin, M. M. Equation of the characteristic curve of activated charcoal proceedings of the academy of sciences / M. M. Dubinin, L. V. Radushkevich // Physical Chemistry Section USSR. – 1947. – Vol. 55. – P. 331.

180. Langmuir, freundlich, temkin and dubinin-radushkevich isotherms studies of equilibrium sorption of  $Zn^{2+}$  unto phosphoric acid modified rice husk / A. O. Dada, A. P. Olalekan, A. M. Olatunya, O. Dada // Journal of Applied Chemistry. – 2012. – Vol. 3. – № 1. – P. 38-45.

181. Horsfall, M. Equilibrium sorption study of  $Al^{3+}$ ,  $Co^{2+}$  and  $Ag^{2+}$  in aqueous solutions by fluted pumpkin (*Telfairia occidentalis* HOOK) waste biomass / M. Horsfall, A.I. Spiff // Acta Chimica Slovenica. – 2005. – Vol. 52. – P. 174-181.

182. Thermodynamic Model of Ion-Exchange Process as Exemplified by Cerium Sorption from Multisalt Solutions / O. V. Cheremisina, J. Schenk, E. A. Cheremisina, M. A. Ponomareva // Journal of Mining Institute. – 2019. – Vol. 237. – P. 307-316.

183. Труды по химии и химической технологии : сб. науч. тр. Вып. 3 (34) / Горьковский государственный университет им. Н.И. Лобачевского. Научно-исследовательский институт химии. – Горький, 1973 – 156 с.

184. Jenkins, I. L. The Conductances of sodium, potassium and lanthanum sulfates at 25° / I. L. Jenkins, C. V. Monk // Journal of the American Chemical Society. – 1950. – Vol. 72. – № 6. – P. 2695-2698.

185. Коренман, И. М. Произведения растворимости оксалатов некоторых редкоземельных элементов и констант нестойкости их комплексных сульфатов / И. М. Коренман // Журнал общей химии. – 1954. – Т. 24.– Вып.11. – С.1910-1916.

186. Сальникова, Е. В. Экстракция редкоземельных элементов из сульфатных растворов смесями алкилфосфорных кислот и первичных аминов : специальность 02.00.01 "Неорганическая химия" : диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук / Сальникова Елена Владимировна. – Караганда, 1998. – 145 с.

187. Medusa-Chemical Equilibrium Diagrams : система моделирования равновесных диаграмм [для домашнего моделирования и учебных целей] / разработчик Ignasi Puigdomenech. – URL: <https://www.kth.se/che/medusa> (дата обращения: 17.11.2020).

188. Кощей, Е. В. Физико-химические параметры гидролиза ионов скандия, иттрия и лантана в присутствии ацидолигандов ( $SO_4^{2-}$ ,  $NO_3^-$ ,  $Cl^-$ ,  $ClO_4^-$ ) : специальность 02.00.01

"Неорганическая химия" : диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук / Кощей Евгений Васильевич. – Оренбург, 2002. – 183 с.

189. Zainol, Z. The development of a resin-in-pulp process for the recovery of nickel and cobalt from laterite leach slurries : PhD Eng Thesis / Zaimawati Zainol. – Murdoch, 2005. – 271.

190. Современные проблемы металлургии и материаловедения благородных металлов : учебное пособие / С. И. Лолейт, М. А. Меретуков, Л. С. Стрижко, К. К. Гурин. – Москва : Издательский Дом МИСиС, 2012. – 196 с. – ISBN 978-5-87623-479-7.

191. Гидрометаллургия золота: материалы Первого Всесоюзного совещания по гидрометаллургии золота / Ответственный редактор Ласкорин Б.Н. – Москва : Наука, 1980. – 196 с.

192. Разработка сорбционно-бесфильтрационной технологии извлечения металлов из промпродуктов свинцово-цинкового производства. Извлечение благородных металлов из цинковых кеков : отчет о НИР. – Усть-Каменогорск, фонды УК СЦК, 1977. – 57 с.

193. Smirnov, D. I. The investigation of sulphuric acid sorption recovery of scandium and uranium from the red mud of alumina production / D. I. Smirnov, T. V. Molchanova // Hydrometallurgy. – 1997. – Vol.45. – № 3. – P. 249-259.

194. Гидрохимическая переработка шламов глиноземного производства / С. П. Яценко, Н. А. Сабирзянов, Л. А. Пасечник [и др.] // Экология и промышленность России. – 2012. – № 11. – С.10-13.

195. Исследование растворимости двойных сульфатов натрия и калия с лантаном и церием в серно-фосфорнокислых растворах при 20°C / Э. П. Локшин, О. А. Тареева, К. Г. Ивлев, Т. Г. Кашулина // Журнал прикладной химии.– 2005. – Т. 78. – № 7. – С. 1080-1084.

196. Локшин, Э. П. Исследование растворимости сульфатов иттрия, празеодима, неодима и гадолиния в присутствии натрия и калия в серно-фосфорнокислых растворах при 20°C / Э. П. Локшин, О. А. Тареева, Т. Г. Кашулина // Журнал прикладной химии.– 2007. – Т. 80. – № 8.– С. 1237-1242.

197. Иониты в цветной металлургии / К. Б. Лебедев, Е. И. Казанцев, В. М. Розманов [и др.] ; под редакцией д-ра техн. наук К. Б. Лебедева. – Москва : Металлургия, 1975. – 351 с.

198. Серебренников, В. В. Химия редкоземельных элементов (скандий, иттрий, лантаниды) : монография : в 2 томах, 4 книгах / В. В. Серебренников ; под редакцией доц.

Л. А. Алексеенко. – Томск : Издательство Томского университета, 1959. – Т. 1. Кн. 1 : Редкоземельные металлы и их соединения. – 521 с.

199. Соединения редкоземельных элементов: Сульфаты, селенаты, теллулаты, хроматы [Текст] / Л. Н. Комиссарова, Г. Я. Пушкина, В. М. Шацкий [и др.] ; ред. Л. Н. Комиссарова ; Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова АН СССР. - Москва : Наука, 1986. - 366 с.

200. Бреденфельд, Н. В. Селективная сорбция ионов РЗЭ катионитом КУ-2 из растворов сложного солевого состава / Н. В. Бреденфельд, И. Н. Земская // Химические, сорбционные и экстракционные методы получения и очистки редких металлов : сборник статей – Москва : Гиредмет, 1978. – Т. 83. – С. 62-72 с.

201. Марков, В. Ф. Исследование ионообменных свойств композитного сорбента на основе катионита КУ-2х8 и гидроксида железа (III) по отношению к ионам меди (II) / В. Ф. Марков, Е. В. Иканина, Л. Н. Маскаева // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2010. – Т. 10. – Вып. 6. – С. 830-839.

202. Kołodyńska, D. Recovery of lanthanum(III) and nickel(II) ions from acidic solutions by the highly effective ion exchanger / D. Kołodyńska, D. Fila, Z. Hubicki // Molecules. – 2020. – Vol. 25. – № 16. – P. 3718.

203. Вольдман, Г. М. Теория гидрометаллургических процессов : Учеб. пособие для студентов вузов, обучающихся по специальности "Хим. технология ред. металлов и материалов на их основе" / Г. М. Вольдман, А. Н. Зеликман ; Г.М. Вольдман, А.Н. Зеликман. – [4. изд., перераб. и доп.]. – Москва : Интермет Инжиниринг, 2003. – 462 с. – ISBN 5-89594-088-9.

204. Локшин, Э. П. Получение концентрата из сульфокатионитов, насыщенных редкоземельными металлами из сернокислых растворов выщелачивания фосфогипса / Э. П. Локшин, О. А. Тареева, И. Р. Елизарова // Химическая технология. – 2014. – Т. 15. – № 12. – С. 738-745.

205. Сорбционное извлечение лантана, иттрия, иттербия из растворов минеральных кислот сульфокатионитом КУ-2 / М. В. Папкина, Т. В. Конькова, А. И. Михайличенко [и др.] // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2015. – Т. 15. – № 4. – С. 515-522.

206. Артамонов, А. В. Исследование ионообменного способа извлечения редкоземельных металлов из экстракционной фосфорной кислоты / А. В. Артамонов, А. В. Фирсов // Череповецкие научные чтения - 2012 : Материалы Всероссийской научно-

практической конференции, (Череповец, 01–02 ноября 2012 года) / Ответственный редактор Н.П. Павлова. – Череповец: Череповецкий государственный университет, 2013. – С. 13-14.

207. Кокотов, Ю. А. Теоретические основы ионного обмена : Сложные ионообменные системы / Ю. А. Кокотов, П. П. Золотарев, Г. Э. Елькин. - Ленинград : Химия, Ленинградское отделение, 1986. – 280 с.

208. Эрайзер, Л. Н. Разработка способа переработки фосфогипса в полезные продукты / Л. Н. Эрайзер, В. А. Горнев, Т. В. Косс // Труды ОГПУ. – 1998.– №1. – С. 32-36.

209. Методы кондиционирования техногенного сырья, используемого для получения вяжущих / С. П. Кочетков, С. В. Брыль, Н. Н. Смирнов [и др.] // Экология и строительство. – 2017. – № 2. – С. 16–24.

210. Гордашевский, П. Ф. Производство гипсовых вяжущих материалов из гипсосодержащих отходов : монография / П. Ф. Гордашевский, А. В. Долгорев. – Москва : Стройиздат, 1987. – 105.

211. Ахмедов, М. А. Фосфогипс. Исслед. и применение : монография / М. А. Ахмедов, Т. А. Атакузиев. – Ташкент : Фан, 1980. – 157 с.

212. Лось, Л. М. Интеграция в европейскую стройиндустрию стала реальностью благодаря инвестициям фирмы «Кнауф» в российскую промышленность стройматериалов // Строительные материалы. – 1999. – № 9. - С. 43.

213. Кочетков, С. П. Сорбционные процессы и нанотехнологии комплексной переработки апатитов / С. П. Кочетков, А. Н. Баринов, А. С. Малявин // Сборник научных трудов. Серия «Фосфатное сырье». – Москва : Научно исследовательский институт по удобрениям и инсектофунгицидам имени профессора Я.В. Самойлова, Москва, 2014. – Ч. 2. – С. 335-360.

214. Нанотехнологии в фосфорной промышленности, производстве катализаторов и сорбентов / С. П. Кочетков, А. Н. Баринов, А. П. Ильин, Н. Н. Смирнов // Нанотехнологии. Наука и производство. – 2011. – № 4 (13). – С. 40-53.

215. Усов, Б. А. Химия и технология цемента : учебное пособие для студентов высших учебных заведений, обучающихся по направлению подготовки 08.03.01 "Строительство", профиль "Производство и применение строительных материалов,

изделий и конструкций" (квалификация (степень) "бакалавр") / Б. А. Усов. – 2-е изд. – Москва : ИНФРА-М, 2016. –156, – ISBN 978-5-16-011326-5.

216. Lokshin, E. P. Processing of phosphodihydrate to separate rare-earth elements and obtain gypsum free from phosphates and fluorides / E. P. Lokshin, O. A. Tareeva, I. P. Elizarova // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2011. – Vol. 84. – No 9. – P. 1461-1469.

217. Локшин, Э. П. Очистка фосфополуhydrата от фосфора / Э. П. Локшин, О. А. Тареева // Химия в интересах устойчивого развития. – 2008. – Т. 16. – № 5. – С. 553-558.

218. Очистка водно-солевых растворов фосфатами Ti(IV) и Zr(IV) / Э. П. Локшин, В. И. Иваненко, Х. Б. Авсарагов [и др.] // Атомная энергия. – 2002. – Т.92. – №2. – С.118-123.