

## РАСПРЕДЕЛЕНИЕ СОЕДИНЕНИЙ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ФОСФОГИПСЕ

**Н.В. ЗЫК**, канд. хим. наук, **А.Г. СЛУЦКИЙ**, канд. техн. наук,  
**И.Л. КУЛИНИЧ**, **В.И. ГЛУХОВСКИЙ**, канд. техн. наук  
Белорусский национальный технический университет

*Проведены исследования по установлению характера включений соединений РЗЭ в структуру фосфогипса, а также проведена количественная оценка этого явления на основании результатов комплексного физико-химического исследования систем  $\text{LnF}_3\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-H}_2\text{O}$  и  $\text{LnPO}_4\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-H}_2\text{O}$ . Установлены химический состав и характер включения соединений РЗЭ в состав фосфогипса.*

**Ключевые слова:** осаждение редкоземельных элементов, структура фосфогипса, количественная оценка, комплексный термогравиметрический анализ.

## DISTRIBUTION OF RARE EARTH COMPOUNDS ELEMENTS IN PHOSPHOGYPSE

**N.V. ZYK**, Ph. D in Chemistry Science, **A.G. SLUTSKY**, Ph. D in Technical Science, **I.L. KULINICH**, **V.I. GLUKHOVSKY**, Ph. D in Technical Science  
Belarusian National Technical University

*The researches on installation of a character of inclusions of rare earth compounds in a structure phosphogypsum were conducted, and also the quantitative evaluation of this phenomenon on the basis of results obtained on complex physical and chemical research of systems  $\text{LnF}_3\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-H}_2\text{O}$  and  $\text{LnPO}_4\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-H}_2\text{O}$  was conducted. Chemical composition of these compounds and nature of their inclusion into phosphogypsum has been determined.*

**Keywords:** deposition of rare earth elements, structure of phosphogypsum, quantitative assessment, complex thermogravimetric analysis.

Для установления механизма включения редкоземельных элементов (РЗЭ) в состав фосфогипса методом рентгенофазового анализа проведено исследование систем состава  $\text{LaPO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}\text{-CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и

$\text{LaF}_3 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O} - \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  в широком концентрационном интервале с шагом 10 % масс. по содержанию соединений РЗЭ. Фазовый состав и параметры элементарных ячеек полученных осадков контролировали рентгенографическим методом.

В результате исследования указанных систем не установлено наличия химического взаимодействия или образования твердых растворов при кристаллизации осадков из сульфатно-фосфатных растворов. Линии рентгенограмм исследуемых образцов не претерпевают никаких смещений, что свидетельствует об отсутствии любых замещений ионов  $\text{Ca}^{2+}$  на  $\text{La}^{3+}$  в структуре дигидрата сульфата кальция.

Полученные результаты согласуются с результатами работы [1], в которой указывается на отсутствие химического взаимодействия или образования твердых растворов в системе  $\text{NaCe}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Полученные результаты позволяют сделать 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.

На основании собственных экспериментальных и имеющихся литературных данных исследован механизм кристаллизации дигидрата сульфата кальция с внедрением примесей РЗЭ.

Анализ химического состава фосфогипса, полученного из апатитового концентрата, показывает, что он содержит более 92–95 % масс. дигидрата сульфата кальция. Кроме того, предварительными исследованиями было установлено, что в состав фосфогипса входят примеси, такие как неразложившийся апатит, соли гексафторокремниевой, фосфорной и серной кислот, железа, алюминия и редкоземельных элементов.

Результаты проведенного анализа различных проб фосфогипса ПРУП «Гомельский химический завод» представлены в таблице 1.

Для определения содержания каждого из указанных в таблице 1 компонентов (в пересчете) проводили серию из трех опытов. В качестве результата анализа принимали значение исследуемого параметра, которое являлось средним арифметическим из трех сходящихся определений.

Таблица 1 – Химический состав фосфогипса, % масс.

CaO	SO <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	F	K <sub>2</sub> O + + Na <sub>2</sub> O	ΣРЗЭ
31,8	44,6	0,41	0,33	0,78	2,32	0,42	0,11	0,60
31,7	44,7	0,42	0,34	0,79	0,87	0,24	0,10	0,54
31,8	44,6	0,43	0,31	0,74	1,12	0,34	0,08	0,61

Результаты проведенных исследований согласуются с данными рентгенофазового анализа – основной кристаллической фазой в составе фосфогипса является дигидрат сульфата кальция.

При исследовании проб фосфогипса методом оптической микроскопии в проходящем свете установлено, что они представлены друзами (до 1 мкм) и сростками кристалликов (до 0,2 мкм) таблитчатого и призматического габитуса, а размеры кристаллов фосфогипса колеблются от 20×10 до 600×80 мкм при толщине 3–10 мкм. При такой толщине кристаллы, по существу, прозрачные, но в их составе в виде непрозрачных частиц имеются различные примеси (рисунки 2, 3), имеющие максимальную длину по наибольшей оси 10–40 мкм.

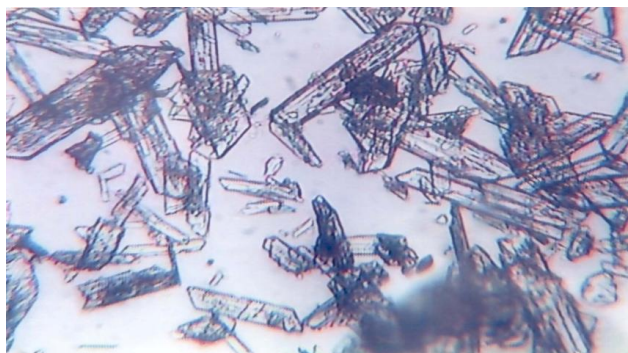


Рисунок 2 – Фотография кристаллов фосфогипса в проходящем видимом свете (увеличение ×350)

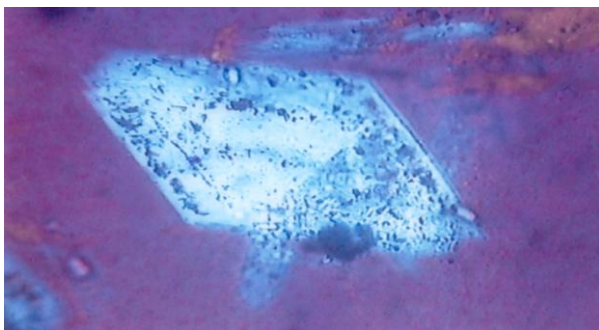


Рисунок 3 – Фотография фрагмента фосфогипса в проходящем поляризованном свете (увеличение  $\times 500$ )

Как видно из рисунка 3, на поверхности кристалликов имеются мелкие частицы (темные включения), рассеивающие свет. Исследуемые образцы легко раздавливались. Установлено, что большинство кристаллов фосфогипса однородно по показателям преломления, что было обнаружено иммерсионным методом. Показатели преломления исследуемых кристаллов в разных оптических плоскостях составляли: плоскость Ng – 1,527; плоскость Np – 1,524; плоскость Ng-Np – 0,03. В отобранных пробах обнаружено большое количество двойников стрелчатой формы. На поверхности дигидрата сульфата кальция видны тонкие и мелкие складки или бороздки разного размера, располагающиеся вдоль кристалла.

На рисунке 4 представлен кристалл фосфогипса, выделенный в исследуемой системе. Форма этой частицы характерна для данных условий кристаллизации. Частица имеет огранку, типичную для монокристаллов данной соли. Однако видно, что эта частица не является монокристаллом, а представляет собой сросток множества кристаллов, принявших форму монокристалла. Очевидно, что при кристаллизации гипса имеет место явление кристалломимикрии, которое применительно к исследуемому образцу и состоит в том, что агрегация и срастание кристаллов  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  происходит так, что при дорастивании сросшихся кристаллов формируется тело, внешне неотличимое от монокристалла. Для кристалломимикрии необходимо, как известно, чтобы при слипании кристаллов они ориентировались так, чтобы кристаллическая решетка одного из

них являлась когерентным продолжением решетки других кристаллов. В местах же выхода поверхности контакта кристаллов на внешнюю поверхность агрегата должны сформироваться активные центры роста, обеспечивающие достраивание агрегата до тела правильной формы. В промышленных условиях при кристаллизации фосфогипса в экстракторе начинается интенсивное укрупнение частиц, причем происходит это не только за счет молекулярного роста кристаллов, но и в результате агрегирования. По-видимому, это связано с тем, что после добавления затравочных кристаллов на них происходит сглаживание ростовых дефектов на гранях кристаллов. Грани становятся плоскими и вероятность прочного контакта каждого кристалла с соседними кристаллами возрастает. Вследствие этого и происходит укрупнение кристаллов фосфогипса из-за образования агрегатов.

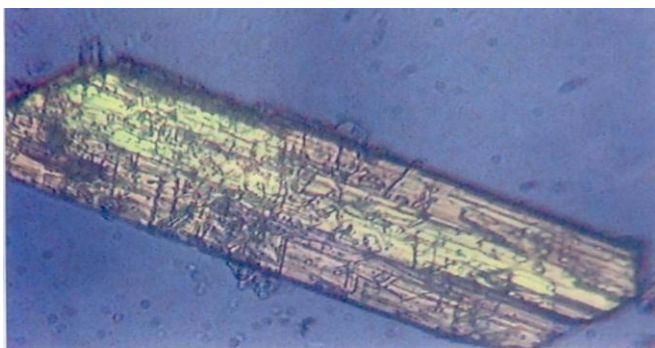


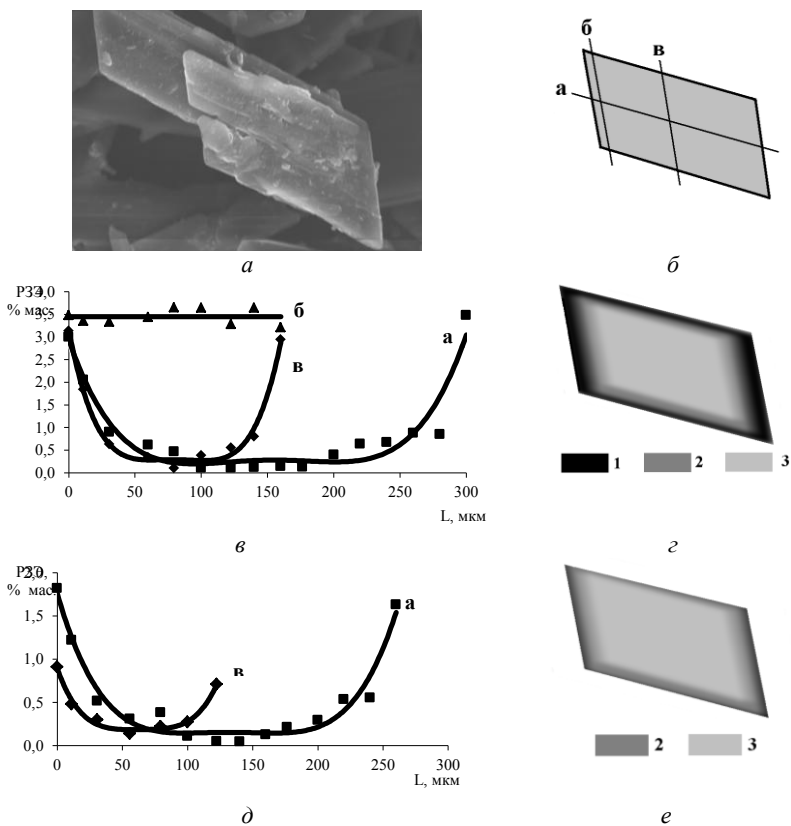
Рисунок 4 – Фотография кристалла фосфогипса в проходящем поляризованном свете (увеличение  $\times 750$ )

Грани кристаллов фосфогипса, как видно из рисунков 2–4, имеют нерегулярный рельеф с элементами размером до нескольких мкм. Срастание кристаллов происходит путем образования кристаллизационных мостов вокруг элементов рельефа, имеющих наибольший размер. На каждой контактирующей грани формируется множество кристаллизационных мостов, которые разрастаются вдоль зазора до тех пор, пока не сольются с соседними мостами или не достигнут краев поверхности контакта. При срастании мостов между ними образуются включения маточного раствора, изолиро-

ванные от среды, окружающей сросток. При этом количество оклюдированного маточного раствора оказывается тем большим, чем более крупными стали сростки.

Одной из основных характеристик исследуемого процесса включения примесей РЗЭ в состав фосфогипса является коэффициент захвата РЗЭ, который возрастает по мере увеличения размера кристаллов гипса. Как известно, вершины и ребра кристалла находятся в лучших условиях роста, поэтому выступы новых слоев образуются именно здесь [2, 3]. При достаточном сближении этих выступов нарастающие слои могут перекрывать в середине грани маточный раствор. Чем больше размер растущего кристалла, тем выше может оказаться и разница концентраций примесей в различных местах одной и той же грани, а, следовательно, тем более вероятен несовершенный рост кристалла и тем больше примесей он захватывает при своем росте. Именно этим несовершенным ростом можно объяснить наблюдаемое, особенно в крупных кристаллах, повышенное содержание РЗЭ, помутнение за счет включений маточного раствора, штриховатость и ступенчатость граней. Исследования фосфогипса методом электронной микроскопии показало, что основная часть РЗЭ в фосфогипсе содержится на торцевых гранях (на рисунке 3 в проходящем поляризованном свете отчетливо видны включения минеральных зерен). В процессе исследования шлифа кристалла фосфогипса методом растровой электронной микроскопии установлено, что соединения РЗЭ в фосфогипсе распределены неоднородно. Максимальное количество РЗЭ наблюдается в поверхностном слое сульфата кальция.

С целью обнаружения соединений РЗЭ в поверхностном слое фосфогипса он был обработан азотной кислотой. В процессе обработки фосфогипса наблюдалось послышное растворение кристаллов  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , которое приводило к открытию «замурованных» примесей, в том числе и соединений РЗЭ, при этом фосфаты РЗЭ переходили в раствор. На рисунке 5 представлены результаты исследования распределения соединений РЗЭ в шлифе кристалла фосфогипса, обработанного азотной кислотой. Полученные результаты свидетельствуют о том, что основное количество РЗЭ в фосфогипсе содержится в поверхностном слое сульфата кальция.



*a* – изображение сканированного шлифа кристаллов (150×300 мкм);  
*б* – схема профилей (*a*–*в*) в шлифах кристаллов  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ;  
*в*, *д* – концентрационные кривые РЗЭ по профилям (сумма РЗЭ);  
*з*, *е* – схема распределения РЗЭ в шлифах кристаллов  
(1 – до 5 % мас., 2 – 1–5 % мас., 3 – менее 1 % мас.);  
(*в*, *з* – исходный фосфогипс; *д*, *е* – фосфогипс, обработанный азотной кислотой)  
Рисунок 5 – Распределение соединений РЗЭ в шлифах кристаллов  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Неравномерное распределение включений солей РЗЭ в фосфогипсе по кристаллу можно объяснить следующим образом. При медленной кристаллизации из слабо пересыщенных растворов истинное равновесие между кристаллами и раствором не наступает, поскольку в каждый момент времени соли РЗЭ будут равновесно распределяться только между поверхностным слоем кристалла и

маточным раствором, содержание РЗЭ в котором непрерывно изменяется из-за их захвата кристаллизующимся веществом. В пересыщенном по сульфату кальция фосфорнокислом растворе присоединение к торцу ступени сульфата кальция происходит столь быстро, что скорость движения торца по грани при относительно малых пересыщениях может достигать больших значений. При этом наблюдается высокая чувствительность движения ступеней в присутствии микропримесей (солей РЗЭ). Примесь, не образующая твердых растворов с кристаллизантом (к таким примесям в частности относятся фториды и фосфаты РЗЭ), накапливается на торцах ступеней, препятствуя их движению. Далее, если торец ступени молекулярно однородный и его движение является результатом образования цепей молекул, разрастающихся вдоль торца, то одна молекула примеси, закрепившаяся на конце цепи, может надолго задержать движение всей ступени. По-видимому, такие задержки являются причиной замедления роста торцевых ступеней гипса.

Кроме того, медленно растущие грани замедляют свой рост в присутствии быстро растущих граней из-за перетекания частиц по адсорбционному слою в энергетически более выгодные для встраивания места. Иначе говоря, вероятность закрепления частиц на энергетически менее выгодных местах уменьшается в присутствии более выгодных мест. Следовательно, наличие на растущей поверхности незавершенного слоя должно сдерживать образование нового слоя, а наличие незавершенного ряда – сдерживать образование нового ряда.

**Заключение.** Для обоснования способа извлечения лантаноидов из фосфогипса в раствор необходимо установление состава и распределения соединений РЗЭ в фосфогипсе. В работе исследовано осаждение соединений РЗЭ в модельной системе, исключаящей наличие малорастворимой твердой фазы, при неизменной концентрации в ней основных компонентов ( $\text{Ln}$ ,  $\text{F}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ), что соответствовало условиям промышленного производства экстракционной фосфорной кислоты. Установлено, что содержание указанных компонентов в жидкой фазе реальных систем, образующихся при разложении апатитового концентрата серной кислотой, практически не отличается от модельного. Комплексный термогравиметрический анализ синтезированных соединений РЗЭ позволил обосновать наличие в осадке гидратированных фосфатов и фторидов лантаноидов,



содержащих 0,5–2 моль молекул воды. Исследование методом рентгенофазового анализа модельных систем  $\text{LaPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{LaF}_3 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ – $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  позволили сделать вывод, что в процессе производства экстракционной фосфорной кислоты в дигидратном режиме редкоземельные элементы не входят непосредственно в структуру дигидрата сульфата кальция в виде изоморфной примеси.

Результаты исследования фосфогипса методом растровой электронной микроскопии показали, что основная часть соединений РЗЭ содержится на торцевых гранях. При количественном анализе по профилям вдоль и поперек различных граней шлифов кристаллов  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (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.

### Список литературы

1. **Характер** включения РЗЭ цериевой подгруппы в структуру кристаллогидратов сульфата кальция / Н.Н. Бушуев [и др.] // Журнал прикладной химии. – 1988. – № 10. – С. 2153–2158.
2. **Технология** фосфорных и комплексных удобрений: Учеб. пособие для высш. учеб. заведений / Под ред. С.Д. Эвенчика, А.А. Бродского. – М.: Химия, 1987. – 463 с.
3. **Зык, В.В.** Термодинамическое изучение процессов осаждения и растворимости  $\text{Ln}(\text{OH})_3$ ,  $\text{LnF}_3 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{LnPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (где Ln – La, Ce, Nd) / В.В. Зык, Г.И. Новиков // Труды БГТУ. Сер. III: Химия и технология неорганических материалов и веществ. – 2004. – Вып. XI. – С. 74–77.

### References

1. **Harakter** vklyucheniya RZE cerievoj podgruppy v strukturu kristallogidratov sulfata kal'ciya [The nature of the inclusion of REE cerium subgroup in the structure of crystalline hydrates of calcium sulfate] / N.N. Bushuev [et al.] // Zhurnal prikladnoj himii = Journal of Applied Chemistry. – 1988. – No. 10. – P. 2153–2158.

**2. Tekhnologiya fosfornyh i kompleksnyh udobrenij: Ucheb. posobie dlya vyssh. ucheb. Zavedenij** [Phosphate and Complex Fertilizer Technology: A Textbook for Higher Education] / Pod red. S.D. Evenchika, A.A. Brodskogo. – Moscow: Himiya Publ., 1987. – 463 p.

**3. Zyk, V.V. Termodinamicheskoe izuchenie processov osazhdeniya i rastvorimosti  $\text{Ln}(\text{OH})_3$ ,  $\text{LnF}_3 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$  i  $\text{LnPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (gde Ln – La, Ce, Nd)** [Thermodynamic study of the precipitation and solubility of  $\text{Ln}(\text{OH})_3$ ,  $\text{LnF}_3 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{LnPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (where Ln is La, Ce, Nd)] / V.V. Zyk, G.I. Novikov // *Trudy BGTU. Ser. III: Himiya i tekhnologiya neorganicheskikh materialov i veshchestv = Proceedings of BSTU. Ser. III: Chemistry and technology of inorganic materials and substances.* – 2004. – Vyp. XI. – С. 74–77.

*Получена 07.09.2020*

*Received 07.09.2020*