

ФЕДЕРАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ЦЕНТР  
КОЛЬСКИЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР  
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК



# ИННОВАЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ КОМПЛЕКСНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ПРИРОДНОГО И ТЕХНОГЕННОГО МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ



Плаксинские чтения – 2020  
г. Апатиты, 21-26 сентября 2020 г

**МАТЕРИАЛЫ МЕЖДУНАРОДНОЙ КОНФЕРЕНЦИИ**

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ФЕДЕРАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ЦЕНТР  
«КОЛЬСКИЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК»

ГОРНЫЙ ИНСТИТУТ

ИНСТИТУТ ПРОБЛЕМ ПРОМЫШЛЕННОЙ ЭКОЛОГИИ СЕВЕРА



**ИННОВАЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ КОМПЛЕКСНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ  
ПРИРОДНОГО И ТЕХНОГЕННОГО МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ**

*(Плаксинские чтения – 2020)  
г. Апатиты, 21-26 сентября 2020 г*

**МАТЕРИАЛЫ  
МЕЖДУНАРОДНОЙ КОНФЕРЕНЦИИ**

**INNOVATIVE PROCESSES OF COMPLEX TREATMENT  
OF NATURAL AND MAN- MADE MINERAL RAW MATERIALS**

*(Plaksinsky Readings – 2020)  
Apatity, 21-26 September, 2020*

**PROCEEDINGS  
OF INTERNATIONAL CONFERENCE**



Издательство Кольского научного центра  
2020

**РАЗРАБОТКА КОМПЛЕКСНОЙ ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ КАЗАХСТАНСКОГО  
ФОСФОГИПСА**

**Наурызбаев М.К., Хаваза Т.Н., Ибраимов З.Т., Атчабарова А.А.,  
Бекназаров К.И., Тасибеков Х.С., Токпаев Р.Р.**

*Центр физико-химических методов исследования и анализа Казахского национального университета  
имени аль-Фараби, г. Алматы, Республика Казахстан  
e-mail: k.tamina@mail.ru*

The elemental and phase X-ray phase analysis of Kazakhstan phosphogypsum was studied. The optimal conditions for the leaching of yttrium, lanthanum, neodymium and cerium in open and closed (autoclave) conditions were determined; Liquid and supercritical fluid extraction of the amount of REE from leach solutions of phosphogypsum was carried out.

Проблема утилизации фосфогипса (ФГ) при производстве удобрений является актуальной проблемой для мировой фосфорной промышленности [1,2]. В Республике Казахстан основным источником ФГ является предприятие ТОО «КазФосфат» – один из крупнейших производителей удобрений в Средней Азии. Ежегодный прирост отходов ФГ составляет 1,3 млн.т [3]. В отличие от ФГ получаемого в США, Канаде и на некоторых предприятиях РФ, одним из преимуществ казахстанского фосфогипса является возможность его переработки в ценные продукты (редкоземельные металлы и гипс), вследствие его низкого радиационного фона [4].

В изучаемом ФГ наиболее проявлены металлы легкой цериевой группы, а также иттрий (таблица 1). Целесообразность извлечения редкоземельных металлов (РЗМ) из такого вторичного сырья как ФГ, отражена в научных трудах и патентах [5-8], а также замкнутой экономикой, где сырье перерабатывается и используется вновь. Целью данной работы является концентрирование РЗМ и других ценных продуктов из казахстанского ФГ.

Методология.

Объектом исследования являлся казахстанский фосфогипс предприятия «Завод минеральных удобрений» ТОО «Казфосфат». Измельчение пробы проводилось на планетарной мономельнице «Pulverisette 6», «Fritsch»; дальнейший рассев на вибрационном грохоте «Analizette 3», «Fritsch». По данным рентгенофазового анализа основным соединением, входящим в состав ФГ, является –  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (73 % масс). Так как выщелачивание фосфополугидратной формы ФГ является менее энергозатратным по сравнению с фосфогидратной, исходная проба была высушена в течении 24 часов при температуре 105 °С. Выщелачивание проводилось в простых лабораторных условиях и в автоклавной системе с микроволновой подготовкой образцов «Speedwave4», «Berghof» (таблица 2). В качестве разлагающих агентов применяли растворы серной и азотной кислот. Варьируемыми параметрами являлись: состав разлагающей смеси, концентрации кислот, время процесса, соотношение Т:Ж, частота микроволнового излучения, температура и давление в закрытой системе. Установлено, что использование пероксида водорода в качестве добавки способствует более полному переводению катионов РЗМ в раствор (таблица 3).

Изучена возможность дальнейшего концентрирования катионов РЗМ методом сверхкритической флюидной экстракции (СКФЭ) в системе  $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O} - \text{SC-CO}_2 - \text{ДЕНРА/ТВР}$  по методике описанной в работе [9]. Для проведения СКФЭ на установке (рисунок 1) были применены стандартные азотнокислые растворы РЗЭ и растворы выщелачивания с максимальным суммарным содержанием Y, La, Ce, Nd – 280 ppm. В качестве экстрагентов применялись растворы ди-2-этилгексил фосфорной кислоты (Д2ЭГФК) и три-н-бутилфосфата (ТБФ). Полученные данные были сопоставлены с экстракцией РЗМ в простых условиях. Суммарная эффективность экстракции трибутилфосфатом составила 6,8% в простых условиях, 6,26% – в сверхкритических условиях при соотношении О:В = 1:9,  $C_{\text{HNO}_3} = 11 \text{ M}$ . Суммарная эффективность экстракции РЗМ Д2ЭГФК составила 5,46% в простых условиях, 45,7% в сверхкритических условиях. На данном этапе проводится оптимизация процессов жидкостной экстракции и СКФЭ РЗМ из стандартных растворов и растворов выщелачивания ФГ.

Таблица 1 – Результаты количественного химического анализа фосфогипса

Элемент	Y	La	Ce	Nd	F	P	Fe
C, % масс.	0,0063	0,0043	0,0052	0,0040	7,3010	0,7750	0,9752

Таблица 2 – Результаты сернокислотного вскрытия ФГ

Условия	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb
1	1,85	7,5	1,15	1,15	4,66	0,17	0,17	0,85	0,13
2	37,26	44,12	7,84	7,85	34,31	5,89	1,42	6,37	0,93
	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Hf	Th	U
1	0,7	0,16	0,42	0,04	0,2	0,03	0,26	0,23	1,65
2	5,39	1,18	2,99	0,31	1,32	0,16	0,64	1,13	5,4

1 – Т:Ж=1:8, 120 мин, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(конц), в простых условиях;  
2 – Т:Ж=1:8, 120 мин, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (конц), в автоклавном режиме.

Таблица 3 – Результаты сернокислотного вскрытия ФГ

Условия	Состав разлагающей смеси	C <sub>Y</sub> , ppm	C <sub>La</sub> , ppm	C <sub>Nd</sub> , ppm	C <sub>Ce</sub> , ppm
1	HNO <sub>3</sub> -15%	77,0	42,3	47,1	76,0
1	HNO <sub>3</sub> -15% + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	116,4	85,8	77,5	83,1
2	HNO <sub>3</sub> -15%	96,3	50,6	57,3	75,2
2	HNO <sub>3</sub> -15% + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	105,3	90,4	77,5	83,1
1	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -10%	74,5	41,6	38,6	58,1
1	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -10% + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	100,0	51,1	43,5	71,3
2	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -10%	166,4	124,6	99,4	147,8
2	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -10% + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	179,0	134,6	107,6	148,8

1 – Т:Ж=1:40, Т = 150 °С, 60 мин;  
2 –Т:Ж=1:40, Р=40 атм., Т = 150 °С, ν = 2500 Гц, 15 мин.

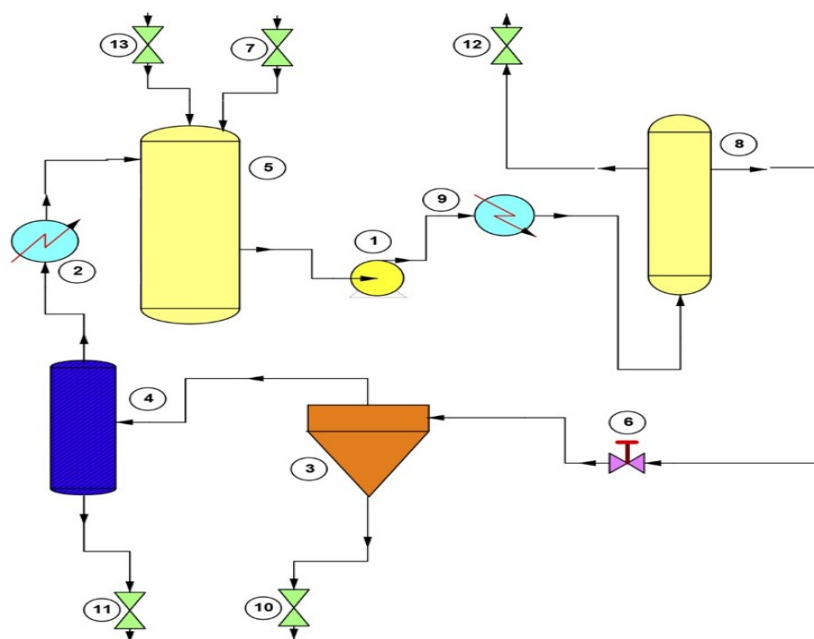


Рисунок 1 – Принципиальная схема установки для проведения сверхкритической флюидной экстракции CO<sub>2</sub> 1. Насос высокого давления CO<sub>2</sub>; 2. Блок охлаждения; 3. Сепаратор; 4. Адсорбер; 5. Резервуар; 6. Блок противодавления; 7. Сбросной клапан; 8. Реактор; 9. Нагреватель; 10, 11, 13. Краны; 12. Вентиль сброса остаточного давления с реактора 8.

#### Список использованных источников

- 1 С. R. Cánovas, S. Chapron, G. Arrachart, S. Pellet-Rostaing. Leaching of rare earth elements (REEs) and impurities from phosphogypsum: A preliminary insight for further recovery of critical raw materials // Journal of Cleaner Production. – 2019. – V.219. – P. 225-235.

- 2 Ines Hammas, Karima Horchani-Naifer, Mokhtar Férid. Characterization and Optical Study of Phosphogypsum Industrial Waste // Studies in Chemical Process Technology (SCPT). – 2013. – V.1. – (2). – P. 30-36.
- 3 The project for the section “Environmental Protection for the RP” “Construction of a phosphogypsum dump”. – Taraz, “Mineral Fertilizers affiliate of “Kazphosphate” LLC. – 2018.
- 4 Girts Bumanis, Jelizaveta Zorica, Diana Bajare, Aleksandrs Korjakins. Technological properties of phosphogypsum binder obtained from fertilizer production waste // Energy Procedia. – 2018. – Vol. 147. – P. 301-308.
- 5 В.К. Massalimova, Kh. R. Sadieva, G.K. Matniyazova, I.G. Tsoy, D.A. Kulbaeva, A.B. Satkymbaeva, A.A. Bakybayev. Extraction of rare-earth elements from the composition of Karatau phosphorites // Of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan. Series of geology and technical sciences. – 2018. – V.3. – (429). – P.309-316.
- 6 Ismail Z.H., Abu Elgoud E.M., Hai Abdel F., Ali Ibraheem O., Gasser M.S., Fly H.F. Leaching of some lanthanides from phosphogypsum fertilizers by mineral acids // Arab Journal of Nuclear Science and Applications. – 2015. – Vol. 48. – (2). – P. 37-50.
- 7 Пат. 2458999 Российская Федерация, МПК<sup>6</sup> C22B 59/00. Способ переработки фосфогипса для производства концентрата редкоземельных элементов (РЗЭ) и гипса / Локшин Э.П., Тареева О.А., Калинин В.Т.; заявитель и патентообладатель Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева Кольского научного центра Российской академии наук (ИХТРЭМС КНЦ РАН). – № 2011117233/02; заявл. 28.04.11, опубл. 20.08.2012, Бюл. №23. – 10 с.
- 8 Пат. 2520877 Российская Федерация, МПК<sup>6</sup> C22B 59/00. Способ переработки фосфогипса для производства концентрата редкоземельных металлов и гипса / Фокин К.С., Нестерова Е.О.; заявитель и патентообладатель Общество с ограниченной ответственностью «Нано-Технология». – № 2013103555/02; заявл. 28.01.13; опубл. 27.06.14, Бюл. № 18. – 15 с.
- 9 Самсонов М. Д. и др. Сверхкритическая флюидная экстракция редкоземельных элементов тория и урана из монацитового концентрата и фосфогипса с использованием диоксида углерода, содержащего трибутилфосфат и ди-(2-этилгексил) фосфорную кислоту // Сверхкритические флюиды: Теория и практика. – 2015. – Т. 10. – №. 2. – С. 40-50.

<i>Светлов А.В., Красавцева Е.А.</i> Донные отложения прудков – отстойников системы очистки сточных вод медно-никелевого рудника как перспективное комплексное сырье	322
<i>Слуковский З.И., Даувальтер В.А.</i> Химический состав и минеральные частицы в донных отложениях озера Нюдъявр, Мурманская область	324
<i>Слуковский З.И.</i> Тяжелые металлы и формы их нахождения в сапропеле озер юга Карелии	327
<i>Медяник Н.Л., Пономарёв А.П., Смирнова А.В.</i> Изучение эффективных извлекаемых форм катионов металлов цинка и меди из гидротехногенного минерального сырья	329
<i>Муллина Э.Р., Медяник Н.Л., Мишурина О.А., Варнавский Д.А., Лякин С.Д.</i> Ресурсный потенциал гидротехногенных образований горно-обогатительных предприятий Южного Урала	332
<i>Мишурина О.А., Медяник Н.Л., Муллина Э.Р., Турлина А.А., Расторгуев А.Е.</i> Перспективы и практика использования ионной флотации для селективной переработки гидротехногенных образований	334
<i>Герасимова Л.Г., Николаев А.И., Маслова М.В., Щукина Е.С.</i> Перспективы получения и применения функциональных материалов из отходов обогащения апатито-нефелиновых руд Хибин	336
<i>Миненко В.Г., Макаров Д.В., Самусев А.Л.</i> Обоснование и разработка нового класса сорбентов на основе электрохимически модифицированных сапонитов	339
<i>Чеканова Ю.В., Николаев А.И., Орыщенко А.С., Артеменков А.Г.</i> Оценка пригодности минерального и техногенного сырья Кольского полуострова для сварочного производства	340
<i>Галченко Ю.П., Калабин Г.В.</i> Теоретическое обоснование возможности построения конвергентных горных технологий при освоении недр Арктики	343
<i>Петрова А.И.</i> Экологические проблемы переработки руд редкоземельного сырья	343
<i>Манакова Н.К., Суворова О.В.</i> Техногенные отходы предприятий Мурманской области как сырье для теплоизоляционных пеноматериалов	344
<i>Касиков А.Г., Арешина Н.С.</i> Переработка продуктов и отходов газоочистки АО «Кольская ГМК»	347
<i>Касиков А.Г., Щелокова Е.А., Железнова М.В., Соколов А.Ю.</i> К проблеме утилизации продуктов дожигания кубовых остатков производства карбонильного никеля	350
<i>Сметанников А.Ф., Оносов Д.В., Синегрибов В.А., Кольцов В.Ю., Юдина Т.Б., Новиков П.Ю.</i> Проблема комплексной утилизации шламов калийного производства	352
<i>Слуковская М.В., Мосендз И.А., Петрова А.Г., Марковская Е.Ф., Кременецкая И.П., Иванова Л.А., Терещенко С.В., Шibaева Д.Н.</i> Оценка эффективности применения пироксенит-вермикулит-сунгулитового зернистого продукта для ремедиации почвы	355
<i>Наурызбаев М.К., Хаваза Т.Н., Ибраимов З.Т., Атчабарова А.А., Бекназаров К.И., Тасибекоев Х.С., Токпаев Р.Р.</i> Разработка комплексной технологии переработки казахстанского фосфогипса	358