

Химико-минераложка характеристика на фосфогипса от находището край Димитровград

*Елен Алексиев, Малина Дамянова, Елица Хрисчева,
Александър Хаджиев, Румяна Алексиева*

Aleksiev, E., M. Damianova, E. Hrischeva, A. Hadjiev, R. Aleksieva, 1996.
Chemical and mineralogical characteristics of the phosphogypsum deposit, near the town of Dimitrograd – *Geochem., Mineral. and Petrol.*, 31, 79-88

The Dimitrograd phosphogypsum contains about 32 % CaO, 45 % SO₃ and 15 % crystallization water, as well as 8 % impurities. Its phase composition determined by chemical, thermal and X-ray structural analyses is as follows: 60 % CaSO₄·2H₂O (gypsum); 28 % CaSO₄·0,5H₂O (bassanite); 3,2 % SrSO₄ (celestite); 0,7 % rare-earth phosphates; 1,8 % calcium phosphates and 1,3 % free minerals (titanite, ilmenite, augite, quartz). Rare earths consist of light lanthanides. Compared to the bastnasite and monazite, the phosphogypsum was proved to contain relatively higher concentration of rare-earth elements. The rare-earth elements have different phase distribution, which means absence of isomorphic character of connections between rare-earth ions and calcium ion, and between strontium and calcium ions in the main phases.

Taking into account its composition, the phosphogypsum could be considered as raw material for rare-earth oxides (3,7 kg/t) and strontium oxide (17,5 kg/t).

Key words: phosphogypsum, rare earths, strontium.

Address: Bulgarian Academy of Sciences, Geological Institute, 1113 Sofia

Ключови думи: фосфогипс, редки земи, стронций.

Адрес: Българска академия на науките, Геологически институт, 1113 София

Увод

Фосфогипсът край Димитровград е техногенна отпадъчна суровина при производството на екстракционна фосфорна киселина от апатит. На неговия веществен състав оказват влияние два фактора: съставът на апатита и технологията на химичната му преработка. Хибинският апатит [Ca₅(PO₄)₃F], внасян в България, съдържа примеси от редки земи, стронций, титан, желязо, силиций, флуор и др. При сярокиселата му преработка във фосфогипса преминават освен калциевия сулфат и около 70—80 % от редките земи, 96—98 % от стронция, 5—10 % от флуора, 50 % от урана и тория, преобладаващата част от сво-

бодните феротитанови алумосиликатни минерали и 2—4 % от P_2O_5 , от количеството на тези компоненти в апатита. Посочените данни определят фосфогипса като сложна многокомпонентна и многофазова химическа система.

Представата за изоморфния характер на връзките на редкоземните, стронциевите и флуорни йони с калциевите и фосфатни йони в апатита най-често се пренася механически в структурата на фосфогипса (Абашина и др., 1977) без да се взема под внимание фактът, че в случая се касае за нов технологичен продукт със собствен, различен от апатита фазов състав.

Химическата и фазовата характеристика на фосфогипса е отправната точка за нарастващите през последните години научни и научно-приложни изследвания, насочени към химичното преработване и оползотворяване на суровината и решаването на екологичните проблеми, свързани с фосфогипсовите находища.

Химичен състав на фосфогипса

От химическата информация (табл. 1) могат да се направят изводи за фосфогипса от Димитровград като потенциална суровина за извличане на редки метали и като регионален природен замърсител.

Технологията на сярнокиселата обработка на апатитовите и фосфоритовите концентрати осигурява приемственост в състава на фосфогипсовия отпадък по отношение на калция, редките земи, стронция и титана. На това се дължи несравнимото предимство на апатитовия пред фосфоритовия фосфогипс като минерална суровина. Той е по-богат около 25 пъти на стронциев окис и 20 пъти на редкоземни окиси. Не по-малко важно е многократно по-ниското съдържание на уран в апатита и съответно в апатитовия фосфогипс. По съдържанието си на радиоактивни и тежки метали, които са с подкларкови стойности за литосферата, апатитовият фосфогипс от Димитровград може да се идентифицира като екологически безопасна суровина. По надкларковото си съдържание на уран фосфоритите и фосфогипса, получен от тях, са екологични замърсители на околната среда.

При сярнокиселата преработка на апатита флуорът се отделя в газовата фаза под формата на H_2SiF_6 (Н и шев и др., 1982): F в апатита — 2,59 %; F във фосфогипса — 0,15 % (табл. 1). От технологична гледна точка обезфлуоряването на фосфогипса в значителна степен подобрява неговите качества като суровина за редки земи.

Сравнен по химизъм с гипса от Кошава, фосфогипсът от Димитровград има 14 пъти по-високо съдържание на P_2O_5 , което влошава неговите качества като свързващо вещество при производството на цименти.

Съставът на редките земи във фосфогипса по наши данни и по данни от контролни анализи, извършени в лабораторията на френската фирма „РОН ПУЛЕНК“ е: 29,8 % La_2O_3 ; 45,4 % CeO_2 ; 4,3 % Pr_6O_{11} ; 12,7 % Nd_2O_3 ; 1,6 % Sm_2O_3 ; 0,49 % Eu_2O_3 ; 1,1 % Gd_2O_3 ; 0,2 % Tb_4O_7 ; 0,7 % Dy_2O_3 ; 0,1 % Ho_2O_3 ; 0,2 % Er_2O_3 ; 0,1 % Tu_2O_3 ; 0,1 % Yb_2O_3 ; 0,1 % Lu_2O_3 ; 2,7 % Y_2O_3 ; $\Sigma TR=99,6$ %.

В качествено отношение редките земи във фосфогипса имат предимство спрямо традиционните редкоземни суровини с повишеното си съдържание на Eu_2O_3 (фосфогипс — 0,5 %; бастнезит — 0,12 %; монацит — 0,1 % (Килбоу и п., 1994) и на Y_2O_3 (фосфогипс — 2,5—2,8 %; бастнезит — 0,1—0,3 %; монацит —

Таблица 1

Съдържание на химически компоненти (%), радиоактивни и тежки метали (g/t) във фосфогипса (ФГ), фосфорити (ФТ) и хибински апатит (Ар)

Table 1

Content of chemical compounds (%), radioactive and heavy metals (g/t) in phosphogypsum, gypsum, phosphorite and apatite (Khibinian)

Хим. компонент, елемент	ФГ	ФГ	Г	ФГ	Ар	Мароко		Израел		Литосфера (8)	Почви (8)
	Ch ICP NA(1)	Ch (2) (3)	Ch (4) (5)	Ch X-ray (ГИ) (7)		ФТ (ГИ)	ФТ (ГИ)	ФТ (ГИ)	ФТ (ГИ)		
CaO	33,40	34,02	33,54	31,70	51,05						
SO ₃	46,70	47,92	42,52	44,94							
TR ₂ O ₃	0,50			0,51	0,85	0,04	0,03				
SrO	1,62			1,91	2,78	0,12	0,08				
TiO ₂	0,50			0,20	0,37						
Fe ₂ O ₃	0,63	0,20	0,60	0,40	1,33						
P ₂ O ₅	0,85	1,34	0,70	0,99	38,57						
SiO ₂	0,60	0,60	3,90	0,60	3,44						
K ₂ O	—	0,12	0,18		0,12						
Na ₂ O	1,15	0,17	0,10		0,29						
Al ₂ O ₃	0,11	0,66	1,24	0,60	0,29						
MgO	0,3	сл.	сл.								
F	0,15			0,15	2,59						
+H ₂ O		15,48	17,12	14,74	0,74						
		(1440°)	(400°)								
—H ₂ O (60°)	5,90			5,0							
Всичко	92,41	100,5	99,27	102,04							
Th				6,60	17,60	3,4		7	6	8	6
U				0,70	2,4	74	12,8	150	46	3	1
Ba				500	600	530				500	500
Cu				19						100	20
Zn				71						50	50
Pb				8						16	10
Ni				<1						80	40
Co				0,4						30	8
Cd				<1						0,5	0,5

Означения: Ch, ICP, NA, X-гау, съответно - химически, индукционен, неутронно-активационен, рентгено-флуорисцентен методи; ГИ — Геологически институт при БАН; (1) — по Михайлова, 1991; (2) — по Абашина и др., 1977; (3) по Алексиев и др., 1996; (4) по Алексиев, 1956; (5) — по Вълкова и др., 1977; (ГИ)* — по данни на авторите от ГИ; (6) — по Михайличенко, 1987; (7) — по Минеев, 1974; (8) — по Виноградов, 1950.

2,1—2,4 % (Ferguson, Sandra, 1987). Двата рядкоземни окиси са едни от най-скъпите и дефицитни на пазара за рядкоземни продукти.

По химическите и геоложки данни за находището край Димитровград резервът на редките земи и стронция във фосфогипса възлизат на около 4,10⁴ t рядкоземни окиси, с концентрация 3,7 kg TR₂O₃/t фосфогипс и 14,10⁴ t стронциев окис с концентрация 17,5 kg SrO/t фосфогипс.

Фазов състав на фосфогипса

Фазовият анализ на представителна фосфогипсова проба от находището край Димитровград е извършен по три метода: химически, диференциално-термичен и дифрактометричен.

Химически фазов анализ

По данните от химическия анализ (табл. 1, проба ФГ(ГИ)) фосфогипсът съдържа 7,14 % примеси (SrSO_4 , TR_2O_3 , P_2O_5 , свободни минерали и др.), 5 % влага, 14,74 % кристална вода и 73,12 % калциев сулфат, изчислен по разликата до 100 %.

От съотношението $\text{CaSO}_4/(+)\text{H}_2\text{O}$ е изведена интегралната формула на хидратите на калциевия сулфат — $\text{CaSO}_4 \cdot 1,52\text{H}_2\text{O}$ и тяхното съдържание във фосфогипса — 87,9 %.

Известно е от дифрактометричния анализ, че във фосфогипса присъстват две хидратни фази на калциевия сулфат — $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (гипс) и $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ (басанит). Съотношението на двете фази е изчислено по формулата:

$$a \cdot 2 + b \cdot 0,5 = 1,52 \cdot (a + b); \quad a + b = 1,$$

в която a е броят на молекулите на $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, а $b = (1 - a)$ е броят на молекулите на $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$; коефициентите са броят на молекулите вода в хидратите.

Решението на уравнението е: $2 \cdot a + 0,5 - 0,5 \cdot a = 1,52$, като $a = 0,68$; $b = 0,32$. Смесеният хидрат е съставен от 68 % $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и 32 % $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$.

От фосфогипса се екстрахират с вода и водни електролити (Алексеев и др., 1995) само двете сулфатни фази на калция и се получава неразтворен остатък между 7 и 8 %, в който се идентифицират неразтворените фази. Този остатък съдържа средно, %: 5—8 калций; 18—22 стронций; 6,5—7,0 редки земи; 3,5—4,5 $\text{TiO}_2 + \text{Fe}_2\text{O}_3$; 5,5—7,5 P_2O_5 ; 27—29 SO_3 ; 0,02 флуор и 10—12 вода.

В остатъка е безспорно присъствието на около 42 % стронциев сулфат (целестин), т.е. на около 3,2 % в изходния фосфогипс, изчислени по коефициента на концентрацията.

Основанията за извода са две: 1) стронциевият сулфат има много слаба разтворимост във вода; и 2) той е единствено възможната фаза, която може да включи голямото количество и на стронций в остатъка.

Безспорно е и присъствието на около 10 % редкоземни фосфати в остатъка, които са неразтворими във вода. Редкоземните сулфати са достатъчно разтворими при водната екстракция на фосфогипса и в неразтворения остатък би следвало да се получи дефицит в баланса на редките земи, какъвто в случая не се установява. Флуорът стехиометрически е недостатъчен за да се свърже с цялото количество на редките земи както във фосфогипса, така и в неразтворения остатък.

По химически път е доказана фазата на свободните минерали във фосфогипса (феротитанови окиси и силикати), приблизително 15 % в неразтворения остатък или 1,3 % във фосфогипса. При третиране на остатъка след водната екстракция на фосфогипса с натриев карбонат и разтваряне на стронциевите, калциевите и редкоземни карбонати с минерални киселини, тази фаза остава като неразтворен остатък и минералите могат да се наблюдават под микроскоп.

След като се изключат безспорните химически фази на фосфогипса — 60 % $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 28 % $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, 3,2 % SrSO_4 , 0,6—0,8 % TRPO_4 и около 1,3 % свободни минерали, според данните от химическия анализ (табл. 1, проба ГИ(ФГ)) остава стехиометричен излишък от 1,4 % CaO , 0,5 % P_2O_5 и 0,5 % SO_3 . Най-вероятно е излишъците от калциев окис и двуфосфорен петоокис да са

Таблица 2

Разпределение на химичните компоненти (%) по фази

Table 2

Phase distribution of chemical compounds (%)

Елемент	Фосфо-гипс, %	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ } 88 %	SrSO_4 , 3,2 %	TRPO_4 , 0,7 %	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 1,1 %	Свободни минерали, 1,3 %	Σ
CaO	31,70	95,30	—	—	1,80	0,10	97,20
SrO	1,91	—	100	—	—	—	100
TR_2O_3	0,51	—	—	100	—	—	100
SO_3	44,94	95,90	3,10	—	—	—	99,0
P_2O_5	0,99	—	—	50	50	—	100
TiO_2 , Fe_2O_3 SiO_2 и др.	1,30	—	—	—	—	100	100

свързани във фаза на $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, който има най-малко произведение на разтворимост ($2 \cdot 10^{-29}$) за фосфатите на калция. Моно- и дифосфатите са по-разтворими в сравнение с $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, съответно 1,8 % и 0,02 %. Изчислено по P_2O_5 съдържанието на $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ във фосфогипса е 1,1 %.

Данните от табл. 2 показват почти пълно диференциране на химическите елементи в отделните фази на фосфогипса. При сяркокиселото разлагане на апатита, редките земи и стронцият не се включват като изоморфни примеси в калциевия сулфат, както твърдят много автори (А б а ш и н а, 1977).

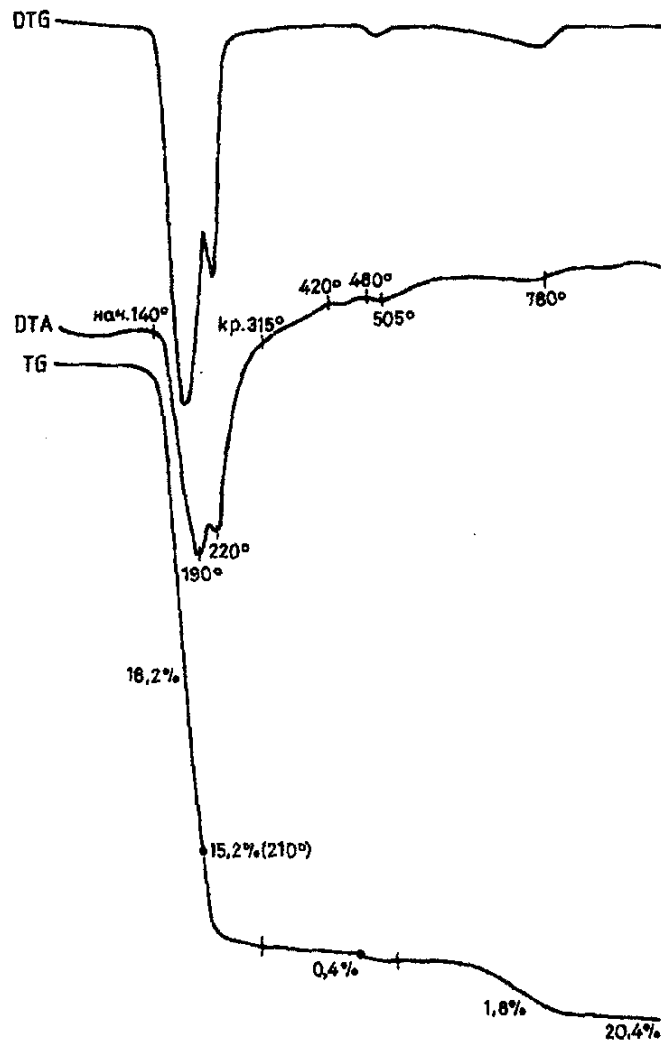
При разграждане на структурата на калциевия сулфат чрез водна екстракция на фосфогипса, в разтвора отсъствуват редки земи, чийто сулфати са разтворими: $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ —10,8 %; $\text{La}_2(\text{SO}_4)_2$ —1,9 %; $\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3$ —7,1 %. Смесени кристали от типа $\text{Ca}, \text{Sr}(\text{SO}_4)_2$ също не могат да се образуват, защото Ca^{2+} и Sr^{2+} не са изоморфни елементи ($R_{\text{Ca}}=1,06\text{\AA}$, $R_{\text{Sr}}=1,27\text{\AA}$), CaSO_4 и SrSO_4 не са изоморфни соли (К о л а р о в, 1970).

Диференциален, термичен (DTA, DTG) и термогравиметричен (TG) анализ на фосфогипса

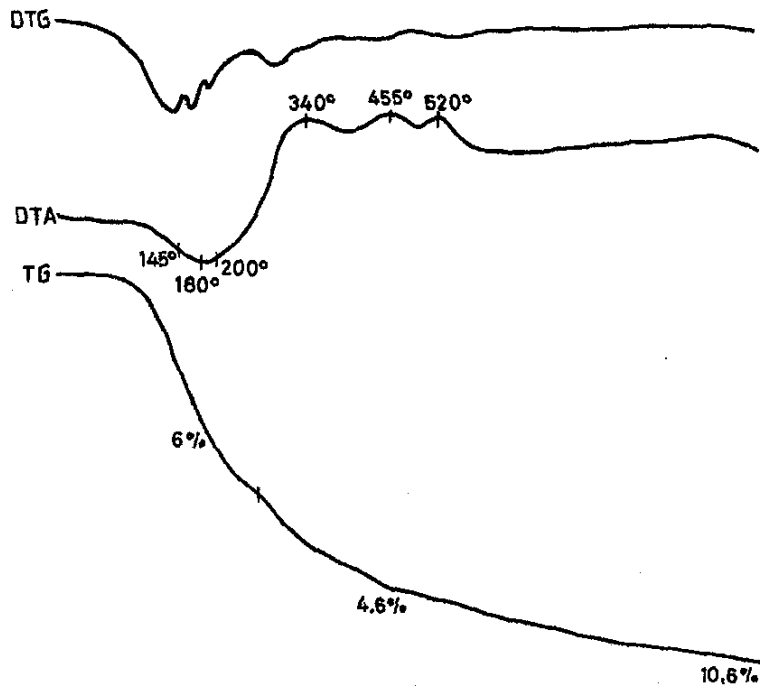
Сравнението на DTA, DTG и TG — кривите на фосфогипса (фиг. 1) и на остатъка след екстракция на калциевия сулфат с вода (фиг. 2) отразява доминиращото присъствие на двукомпонентната калциево-сулфатна фаза във фосфогипса: $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (дихидрат) и $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ (полухидрат). Ендотермичният и ендотермичният ефект на дехидратацията на дихидрата до полухидрат започват синхронно при 130 — 140°C, достигат максимум при 190°C, след което се покриват с втори ендотермичен ефект на дехидратацията на полухидрата до анхидрит с максимум при 220°C. Слабият екзотермичен ефект при 420°C вероятно се дължи на полиморфното превръщане на разтворимия калциев сулфат (анхидрит) в неразтворим анхидрит (А л е к с и е в, 1956).

Съотношението на фазите $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}/\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, измерено геометрически по пиковете на DTA — кривата (фиг. 1) е 58/42 или определената стойност на хидратната вода в смесената фаза е $\text{CaSO}_4 \cdot 1,3\text{H}_2\text{O}$. При изчислението е взето под внимание количеството на кристалната вода във фосфогипса.

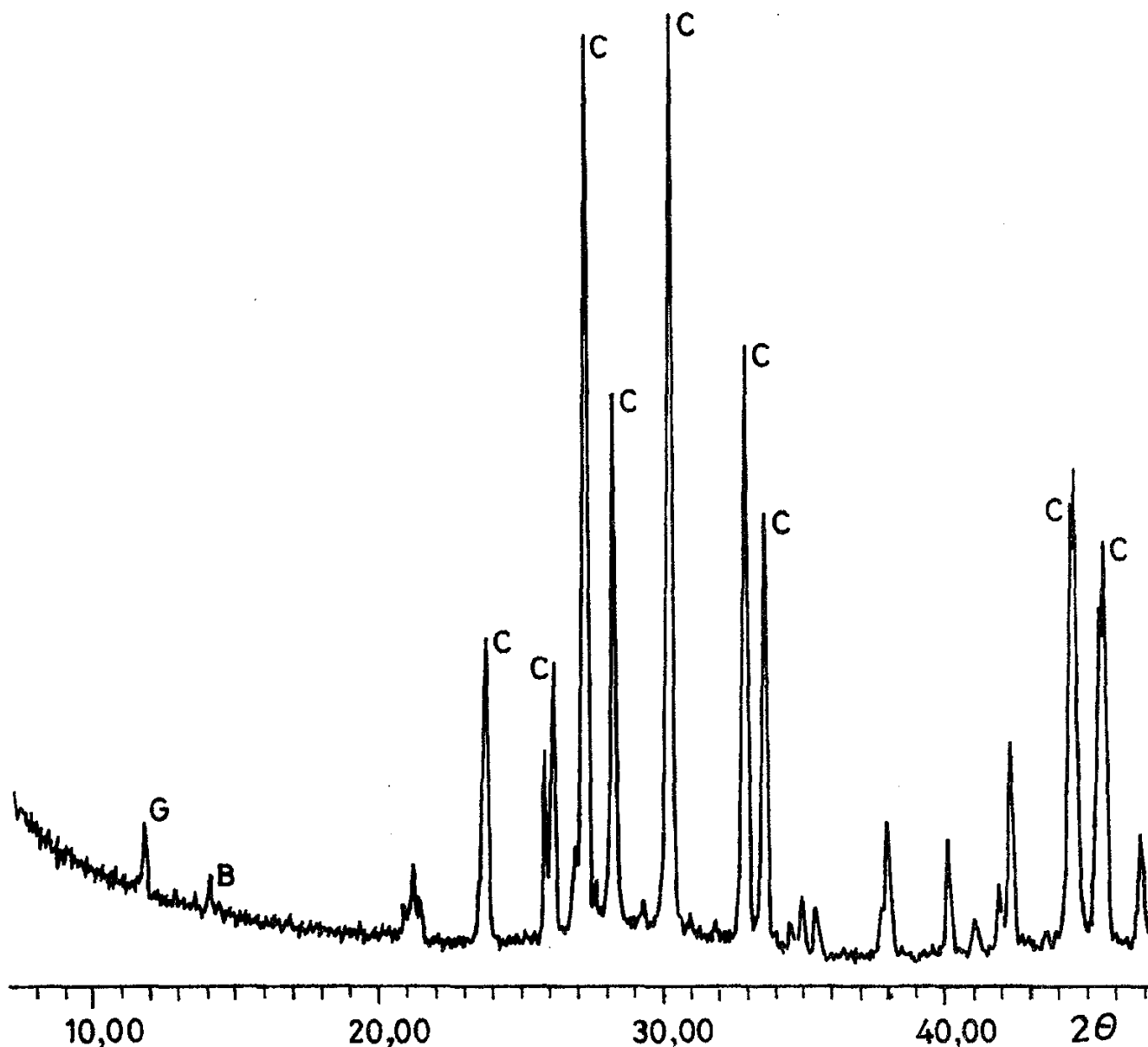
Фазата на редкоземните фосфати няма ясни DTA — ефекти на двете диаграми, освен непрекъсващият ендоефект на обезводняване, отразен на термо-



Фиг. 1. Диференциално-термичен анализ на фосфогипса
 Fig. 1. Differential thermal analysis of phosphogypsum



Фиг. 2. Диференциално-термичен анализ на неразтворения остатък
 Fig. 2. Differential thermal analysis of insoluble phosphogypsum residue

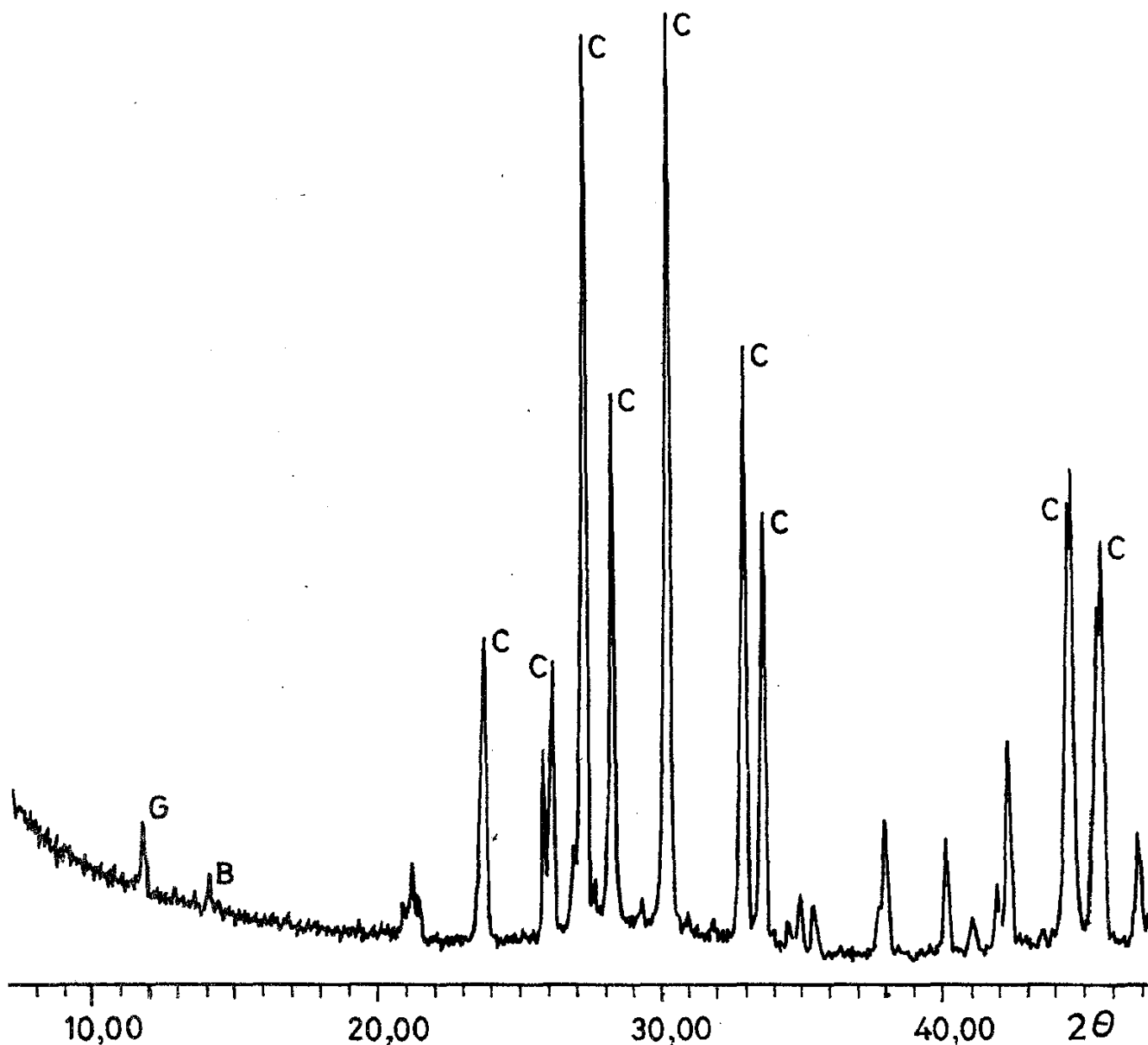


Фиг. 3. Дифрактограма на фосфогипс
 G — гипс; B — басанит; C — целестин
 Fig. 3. X-ray diffraction diagram of phosphogypsum
 G — gypsum; B — bassanite; C — celestite

гравиметричната крива на (фиг. 2). Фазата на стронциевия сулфат има инертно поведение при DTA. Свободните минерали, които се обогатяват до 18 % в неразтворения остатък (фиг. 2), показват слаби ефекти, свойствени за железните хидроокиси (екзоефект при 420°C), гипсита $\text{Al}(\text{OH})_3$ (ендоефект при 505°C), сомлонокита — $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (ендоефект при 780°C) и др. (Алексиев, 1956). В изследваната проба отсъства CaCO_3 , характерен с интензивен ендотермичен ефект при 800 — 900°C.

Дифрактометричен анализ

На дифрактограмата на фосфогипса (фиг. 3) са проявени интензивни линии на гипса ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) и басанита ($\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$) и много слаба линия на целестина (SrSO_4). Според интензитета на линиите гипсът доминира над баса-



Фиг. 4. Дифрактограма на неразтворения фосфогипсов остатък
 G — гипс; B — басанит; C — целестин
 Fig. 4. X-ray diffraction diagram of insoluble phosphogypsum residue
 G — gypsum; B — bassanite; C — celestite

нита. Линията на целестина е слаба поради слабото присъствие на целестина (3 — 4 %).

На дифрактограмата на неразтворения остатък след екстракцията на калциевия сулфат с вода (фиг. 4) са проявени интензивни линии на целестина и слаби линии на гипса.

На дифрактограмата на минералната фаза, получена след отстраняването на стронциевия сулфат в неразтворения остатък по хидрогравиметричен път са отразени рефлексии на титанит, илменит, кварц и авгит. Фазите на редкоземните фосфати и на $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, доказани по метода на химическия фазов анализ, не се доказват с дифрактограмите на неразтворения остатък във вода, където те са обогатени до 8 — 11 %. Причините могат да бъдат две: 1) фазите са в коломорфно състояние или 2) съставите на двата фосфата са комплексни съединения.

Таблица 3

Фазов състав на фосфогипса

Table 3

Phase composition of phosphogypsum

Фази (минерали)	Методи		
	Химически	DTA, DTG, TG	Дифрактометричен
$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, гипс	X — 59,8 %	X — 51 %	X — гипс / басанит > 1
$\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, басанит	X — 28,1 %	X — 37 %	X — гипс / басанит > 1
SrSO_4 , целестин	X — 3,2 %		X
$\text{CaTi}[\text{SiO}_4]\text{O}$, титанит	} 1,3 %		X
FeTiO_3 , илменит			X
$\text{Ca}(\text{Mg,Fe,Al})[(\text{Si,Al})_2\text{O}_6]$, авгит			X
SiO_2 , кварц.			X
редкоземни фосфати		X — 0,7 %	
$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	X — 1,1 %		

X — доказана фаза

Според обобщените данни от фазовия анализ (табл. 3), фазите на гипса и басанита са доказани по трите използвани метода, на целестина и свободните минерали — по два от методите, на редкоземните фосфати и $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ — само по химическия метод.

Изводи

Резултатите от химическия анализ идентифицират фосфогипса от Димитровград като потенциална суровина за получаване на редки земи и стронций и като екологически безопасен материал.

Резултатите от фазовия анализ показват диференциално разпределение на химическите елементи във фазите, което изключва по-значимо изоморфно заместване или образуване на смесени кристали на редки земи и стронция с калция в неговите главни фази.

С фазовия анализ е очертана принципно схемата за разделянето на калция, стронция, редките земи и титана при химичната преработка на фосфогипса.

Изследванията са извършени с финансова подкрепа на Националния фонд „Научни изследвания“, договор ТН-490/94.

Литература

- Абашина, Т.Ф., Ф.Г. Козак, Н.С. Мельникова, В.С. Дмитриева. 1977. Комплексное использование апатитового концентрата — Хим. промышл., 12, № 22, 902 — 904.
- Алексиев, Ел. 1956. Диференциален термичен анализ. С., Наука и изкуство, 120 с.
- Алексиев, Ел., Р. Алексиева, М. Дамянова, Ал. Хаджиев. 1996. Хидрохимични методи за обогатяване на редки земи и стронций във фосфогипс — Инж. геол. и хидрогеол., 24 (под печат).
- Виноградов, А.П. 1950. Геохимия рассеянных химических элементов в почвах. М., АН СССР, 278 с.

- Вълкова, И., Р. Доганджиева, Е. Чулева, Б. Бъчваров. 1977. Изследване върху разтворимостта на фосфогипса — Стр. матер. и силик. пром., XVIII, № 1, 5—8.
- Коларов, Н. 1970. Неорганична химия. С., Техника, 847 с.
- Михайлова, М. 1991. Безотпадна технология за извличане на редкоземни елементи от техногенни находища. Канд. дис., С., МГУ.
- Михайличенко, А. И., Е. Б. Михлин, Ю. Б. Патрикеев. 1987. Редкоземельные металлы. М., Metallurgia, 232 с.
- Минеев, Д.А. 1974. Лантаниди в рудах. М., Наука, 238 с.
- Нишев, М., Г. Монеv, М. Тодорова. 1982. Възможности за комплексно оползотворяване на твърдите и газообразни отпадъчни продукти (фосфогипс и флуорни газове) при производството на екстракционна фосфорна киселина. Центр. и-т за хим. промишленост, Анал. обзор, С., 95 с.
- Ferguson, F. A., L. Sandra Callison. 1987. CEN Marketing Research Report Rare-Earth Minerals and Products. Chem. Economics Handbook — SRI International, 135 pp.
- Kilbourn, B. 1994. A Lanthanide Lanthology. NY, Molycorp. Inc., Part II, M-Z, 55 pp.

Одобрена на 20.05.1996 г.

Accepted May 20, 1996