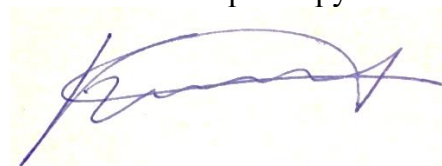


Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина»

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

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени кандидата
технических наук

Екатеринбург – 2022

Работа выполнена на кафедре редких металлов и наноматериалов Физико-технологического института ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор,
Рычков Владимир Николаевич

Официальные оппоненты:

Литвинова Татьяна Евгеньевна,
доктор технических наук, доцент, ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский горный университет», г. Санкт-Петербург, заместитель заведующего кафедрой физической химии факультета переработки минерального сырья;

Пимнева Людмила Анатольевна,
доктор химических наук, профессор, ФГБОУ ВО «Тюменский индустриальный университет», г. Тюмень, заведующий кафедрой общей и специальной химии Строительного института;

Мальцев Геннадий Иванович
доктор технических наук, старший научный сотрудник, АО «Уралэлектромедь», г. Верхняя Пышма, главный специалист Исследовательского центра.

Защита состоится 01.02.2022 в 14:00 ч на заседании диссертационного совета УрФУ 2.6.02.07 по адресу: 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19, ауд. И-420 (зал Ученого совета).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», <https://dissovet2.urfu.ru/mod/data/view.php?id=12&rid=3319>

Автореферат разослан «___» декабря 2021 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета



Семенищев Владимир Сергеевич

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы и степень ее разработанности

Прогрессирующий рост численности населения Земли и попытки человечества решить вызванную этим фактом глобальную продовольственную проблему обуславливают необходимость постоянного повышения продуктивности сельского хозяйства, что главным образом зависит от плодородия почв. Проблема истощаемости почв посевных площадей в свою очередь сегодня эффективно решается 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). Данные технологии позволили резко увеличить объем производства конечного продукта, увеличив при этом и количество образуемого при этом достаточно токсичного отхода – фосфогипса. 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 кроме того, провоцирует социальную напряженность в районах размещения этих отходов. При этом давно известно, 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 последующим 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, в 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, нежелательных 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^{3-}) 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 объёме кристаллов сульфата кальция методом времяпролетной вторичной ионной масс-спектрометрии (ВИМС).

2. Методом ВИМС впервые установлено, что в полугидрате сульфата кальция редкоземельные элементы распределены равномерно по всему объёму 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 редкоземельные элементы 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 $pH=0,85-1,5$. 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 фосфополу гидрате и фосфодигидрате как «свежих», так и взятых с отвала образцов;

– 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 гидрометаллургических процессов, а также математической статистики и 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 научных работ, в том числе 3 статьи, в рецензируемых научных изданиях, определенных ВАК РФ и Аттестационным советом УрФУ и входящих в международные базы 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.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** раскрыта актуальность и степень разработанности темы диссертационной работы, определены цели и задачи исследования, сформулированы научная новизна и практическая значимость, а также положения, выносимые на защиту.

В **первой главе** сформулирована проблема накопления большого количества отходов производства ЭФК – фосфогипса и отсутствия, на сегодняшний день, промышленно используемых комплексных технологий его конверсии с попутным выделением ценных компонентов, в том числе редкоземельных металлов. На основе литературного обзора сделано заключение о том, что сложность внедрения того или иного метода извлечения РЗЭ из фосфогипса заключается, зачастую, в низкой воспроизводимости результатов для фосфогипсов, полученных по разным технологиям (полугидратной, дигидратной). Отмечено, что повышенное содержание в фосфогипсе фосфора и фтора препятствует его использованию в производстве гипсовых строительных материалов и цементной промышленности.

Проведен критический анализ существующих способов извлечения РЗЭ из полугидратной и дигидратной форм фосфогипса. Показано, что 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.

Сделан вывод о том, что 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 обогатительных и активационных методов.

Во второй главе решается задача исследования промышленных образцов фосфогипсов с целью определения форм нахождения в них РЗЭ.

Для этого изучались промышленные образцы: фосфогипс АО «ВМУ» с отвала, полученный по дигидратной технологии (далее – ФДГ-1); фосфогипс Балаковского филиала АО «Апатит» с отвала, полученный по полугидратной технологии (далее – ФПГ-1). Ввиду невозможности получить «свежие» образцы фосфогипсов с фильтров действующего производства, они были синтезированы в лаборатории по методике воспроизводящей полугидратный и дигидратный режимы получения ЭФК (далее – ФДГ-2 и ФПГ-2 соответственно). Для установления физико-химических особенностей исходных образцов фосфогипса использован ряд современных химических и физико-химических методов анализа. Количественные оценки элементного состава проб образцов исследуемых фосфогипсов и соотношение зарегистрированных в них кристаллических фаз приведены в таблицах 1 и 2.

Таблица 1 – Результаты количественного анализа образцов фосфогипсов

№	Оксид или элемент	Количественный состав, мас.%			
		ФДГ-1	ФПГ-1	ФДГ-2	ФПГ-2
1	Na ₂ O	0,16	0,53	0,19	0,19
2	K ₂ O	0,05	0,07	0,07	0,05
3	CaO	30,00	30,2	35,8	36,6
4	BaO	0,03	0,02	0,05	0,07
5	SrO	1,75	1,83	2,37	2,50
6	Fe ₂ O ₃	0,14	0,065	0,01	0,03
7	Al ₂ O ₃	0,03	0,14	0,03	0,01
8	P ₂ O ₅	0,52	1,00	2,88	1,69
9	F	0,42	0,30	0,33	0,24
10	SO ₃	40,88	41,5	48,6	50,3
11	ΣLn ₂ O ₃	0,52	0,58	0,52	0,58

Таблица 2 – 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	CaSO ₄ ·2H ₂ O	97,0	97,1	66,8	-
Бассанит	CaSO ₄ ·0.5H ₂ O	-	-	33,2	84,2
Ангидрит	CaSO ₄	0,5	0,4	-	15,8
Целестин	SrSO ₄	2,5	2,5	-	-

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

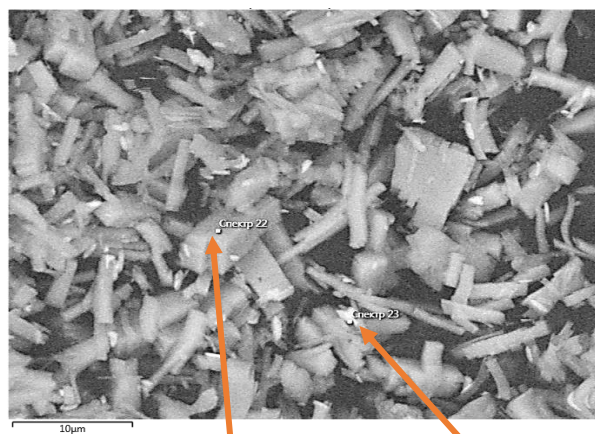
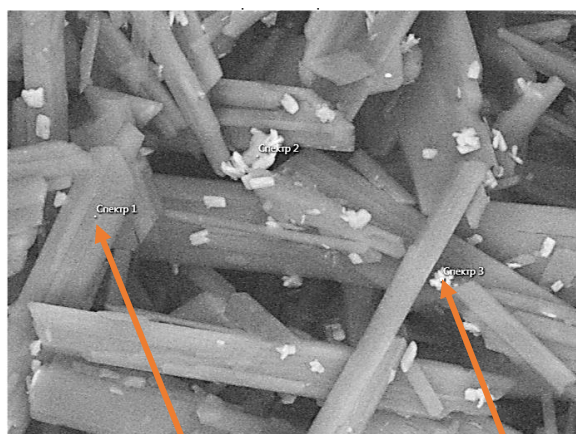
– в образцах фосфогипса ФДГ-1, ФДГ-2 и ФПГ-2 помимо основной фазы присутствует некоторое количество ангидрита, что очевидно связано со сложностью достижения равновесия в системе CaO-P₂O₅-SO₃-H₂O;

– наличие достаточно большого количества двуводного 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;

– наличие фазы целестина в образцах ФДГ-1, ФДГ-2 согласуется с исследованиями, в которых не отмечено химического взаимодействия $SrSO_4$ и $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ 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 фазового рентгеноструктурного анализа из-за их малых концентраций.

Для уточнения полученных результатов были исследованы образцы ФДГ-1, ФДГ-2, ФПГ-1 и ФПГ-2 методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Для примера на рисунке 1 приведены электронные изображения образцов ФДГ-2 и ФПГ-2 в режиме отраженных электронов (режим фазового контраста) и элементный состав точечных спектров этих образцов, полученных рентгеноспектральным микроанализом (РСМА).



Элемент	Вес, %	
	Спектр1	Спектр2
O	30,8	26,0
S	24,4	27,6
P	0,5	-
K	-	0,99
Na	0,02	-
Ca	42,1	26,2
Sr	1,73	11,6
La	-	1,9
Ce	-	2,2

Элемент	Вес, %	
	Спектр1	Спектр2
O	50,1	25,6
S	21,2	38,5
P	0,66	0,87
K	-	-
Na	-	-
Ca	24,8	39,8
Sr	1,4	1,9
La	-	-
Ce	-	-

Рисунок 1 – СЭМ изображение ФДГ-2, ФПГ-2 и точечные спектры, полученные методом РСМА

По результатам исследований можно сделать следующие выводы:

– для «свежего» фосфодигидрата (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 со щелочными металлами, либо об соосаждении РЗЭ и стронция в их присутствии. Не исключается присутствие отдельных фаз фосфатов РЗЭ;

– в случае «свежего» фосфополугидрата (ФПГ-2) также отмечено присутствие самостоятельных стронциевых фаз. Однако, содержание такой фазы очень мало. В структуре фосфополугидрата наблюдается повышенное содержание фосфора и стронция;

– ввиду недостаточной разрешающей способности метод РСМА не позволил определить концентрацию РЗЭ на поверхности и в глубине кристаллов сульфата кальция образцов ФДГ-2 и ФПГ-2.

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 повышенных концентраций редкоземельных элементов (Ce^{3+} , La^{3+}), стронция и натрия.

Количественные оценки элементного состава проб полугидратов и дигидратов сульфата кальция и соотношение зарегистрированных в них кристаллических фаз приведены в таблицах 3 и 4.

Таблица 3 – Результаты количественного анализа исследуемых образцов

№	Оксиды	Количественный состав, мас. %			
		ДСК-La	ДСК-Ce	ПСК-La	ПСК-Ce
1	Na ₂ 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 ₂ O ₅	2,79	3,43	2,88	3,83
5	SO ₃	41,36	46,16	45,37	44,54
6	La ₂ O ₃	4,09	-	4,39	-
7	CeO ₂	-	5,01	-	4,31

Таблица 4 – 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 ₄ ·2H ₂ O	99,7	65,0	74,2	-	0,8	1,0
Бассанит	CaSO ₄ ·0.5H ₂ O	0,3	32,7	21,9	100	96,5	97,5
Ангидрит	CaSO ₄	-	-	-	-	-	-
Целестин	SrSO ₄	-	1,2	2,6	-	1,4	0,4
Рабдофан	Ln(PO ₄)·nH ₂ O	-	1,1	1,3	-	1,3	1,1

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.

На рисунке 2 приведены электронные изображения образцов ДСК-La и ПСК-La в режиме отраженных электронов (режим фазового контраста) и характеристического рентгеновского излучения.

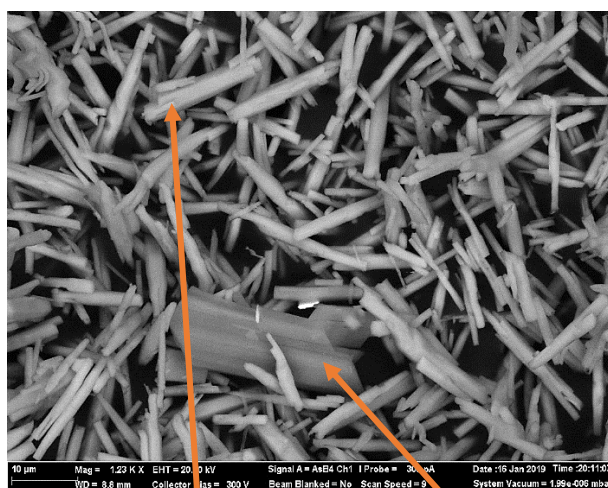
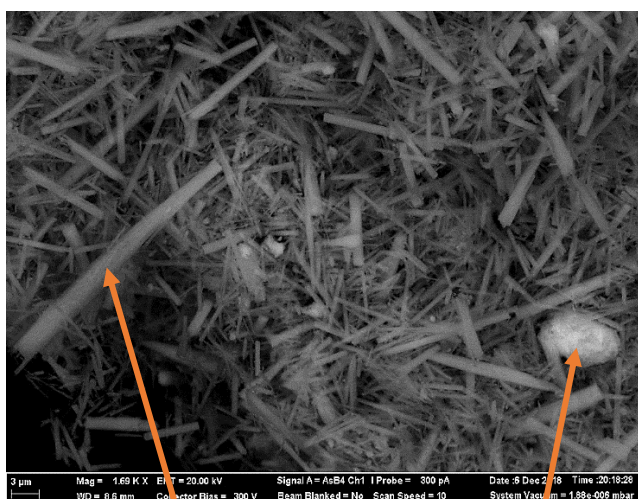
По результатам проведённых микроскопических исследований можно сделать вывод о том, что при формировании кристаллов двухводного сульфата кальция редкоземельные элементы не входят в его структуру, а образуют самостоятельные фазы предположительно в виде фосфатов, а также обогащают стронциевые фазы. Редкоземельные элементы, по видимости, входят в структуру ПСК по различным механизмам.

Изучение распределения примесей (РЗЭ, Sr, Na и др.) по глубине синтезированных кристаллов ДСК и ПСК было проведено методом масс-спектрометрии вторичных ионов.

Концентрационные профили указанных примесей по глубине кристаллов ПСК, относительно кальция, как источника сигнала максимальной интенсивности на спектре в положительных ионах, приведены на рисунке 3.

ДСК-La

ПСК - La



Элемент	Вес, %	
	Спектр1	Спектр2
O	59,6	7,2
S	14,3	23,3
P	2,2	8,0
Na	0,3	0,6
Ca	15,4	33,0
Sr	2,4	3,9
La	4,2	20,3
Ce	-	-

Элемент	Вес, %	
	Спектр1	Спектр2
O	40,6	57,8
S	21,3	17,3
P	1,8	0,6
Na	0,3	-
Ca	22,4	20,2
Sr	6,8	1,5
La	4,2	0,8
Ce	-	-

Рисунок 2 – СЭМ изображение ДСК-La, ПСК - La и точечные спектры, полученные методом РСМА

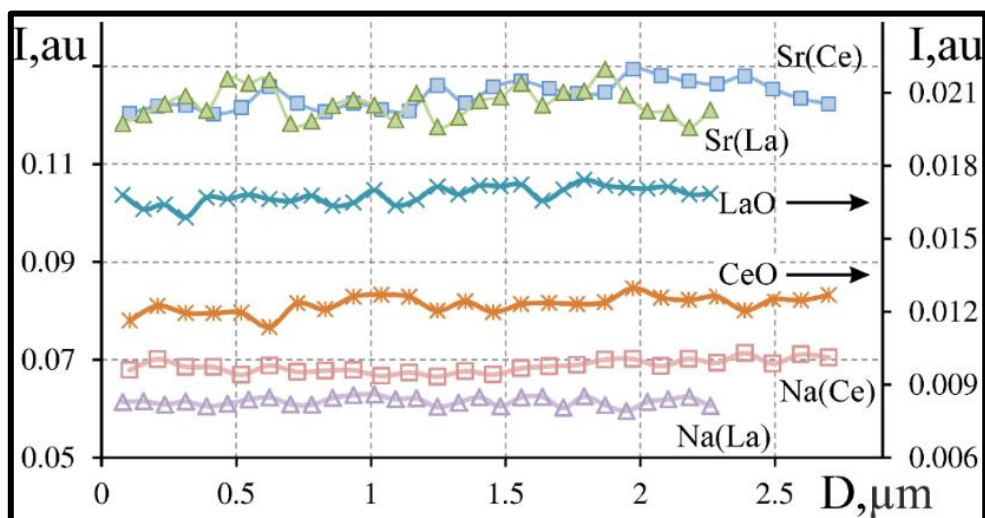


Рисунок 3 – Профили относительных концентраций Sr^{2+} и Na^+ по глубине в кристаллах ПСК-Ce и ПСК-La. По шкале справа отложены концентрации РЗЭ Ce^{3+} и La^{3+} в виде оксидов. Интенсивности всех сигналов нормированы на интенсивность кальция

Проведенное изучение распределения примесей в (La, Ce, Sr, Na) по глубине в кристаллах ПСК-La и ПСК-Ce показало, что все они распределены равномерно. В таблице 5 приведены атомные концентрации образцов ПСК-La и ПСК-Ce в точечных спектрах, полученные методом РСМА. Учитывая, что соотношение атомных концентраций La/Na на спектре для ПСК-La и Ce/Na на спектре ПСК-Ce близко к единице, результаты, представленные на рисунке 3, подтверждают вывод о гетеровалентном замещении кальция ионами РЗЭ и щелочного металла при кристаллизации ПСК по реакции:



Таблица 5 – Результаты количественного элементного анализа кристаллов ПСК методом РСМА, %

	O	Na	P	S	Ca	Sr	Ce	La
Спектр 1 ПСК-La	69,57	0,14	0,6	14,09	14,33	1,15	---	0,12
Спектр 1 ПСК-Ce	72,88	0,53	1,5	12,31	10,8	1,42	0,55	---

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. Профили примесных металлов, относительно кальция для кристаллов ДСК, приведены на рисунке 4.

Видно, что в целом РЗЭ 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. 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 4.

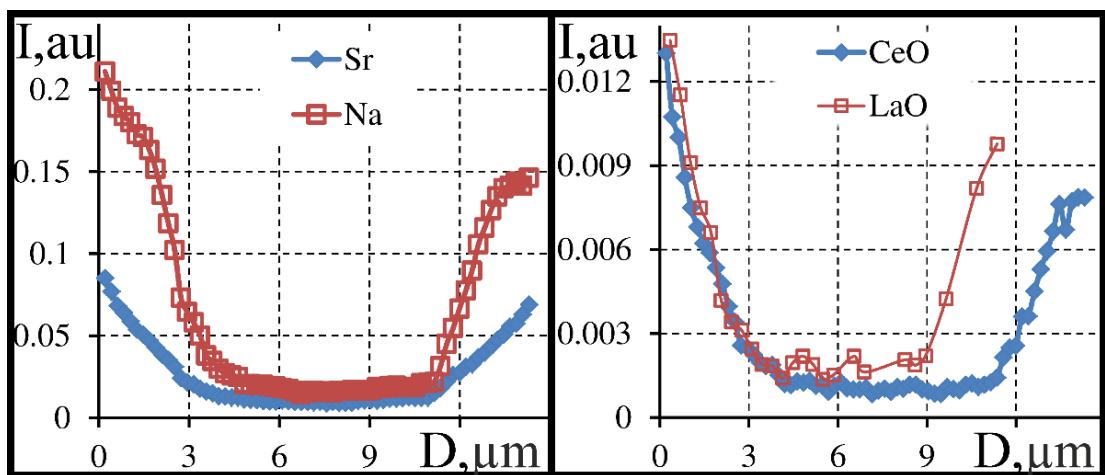


Рисунок 4 – Профили относительных концентраций Sr, Na, по глубине кристалла ДСК-Се, и CeO и LaO, по глубине кристаллов ДСК-Се и ДСК-La соответственно. Нормирование на интенсивность ионов кальция

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.

В главе 3 изучено влияние предварительной механоактивации на извлечение редкоземельных элементов в раствор при сернокислотном выщелачивании. 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.

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

$$\Delta E_{\Sigma} = \Delta E_d + \Delta E_s + \Delta E_e, \quad (2)$$

где ΔE_{Σ} – количество энергии, запасенное материалом при МА, кДж/моль;

ΔE_d – количество энергии, затраченной на изменение межплоскостных расстояний кристаллической решетки, кДж/моль;

ΔE_s – количество энергии, запасенной в виде свежесформированной поверхности областей когерентного рассеяния (ОКР), кДж/моль;

ΔE_e – количество энергии, запасенной в виде микродеформации, кДж/моль.

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/дм³ в раствор переходило не более 17 % РЗЭ. Такой низкий выход лантаноидов в раствор обусловлен изоморфным замещением кальция редкоземельными элементами в структуре минерала.

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.

В таблице 6 и на рисунке 5 приведены результаты рентгеноструктурного анализа образцов исходного и активированного фосфогипса и результаты расчета количества запасенной при механоактивации энергии ΔE_{Σ} .

Таблица 6 – Режимы механоактивации (МА) и результаты РСА активированного ФДГ-1

Время МА	Параметры кристаллической решетки	Размер ОКР	Микродеформация	ΔE_d	ΔE_s	ΔE_e	ΔE_{Σ}
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

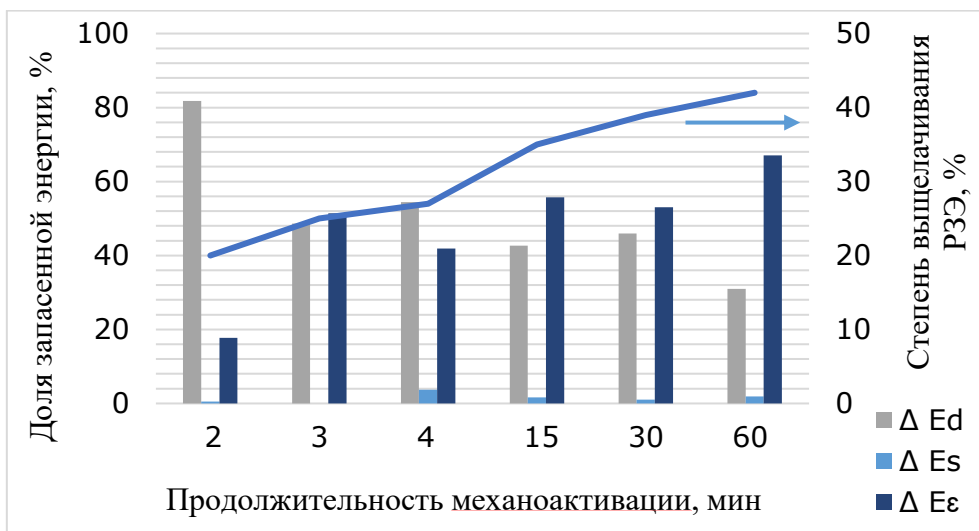


Рисунок 5 – График зависимости изменения количества энергий, усвоенных ФДГ-1, от продолжительности механоактивации и степень выщелачивания РЗЭ при взаимодействии механоактивированного фосфогипса с серной кислотой с концентрацией 10 г/дм³

Из графика видно, что основной вклад в реакционную способность вносит энергия, запасенная в виде межплоскостных расстояний и микродеформаций.

В главе 4 рассмотрен способ сорбционного выщелачивания РЗЭ из фосфогипса. При кислотном или солевом выщелачивании для выведения извлекаемого металла из реакционного раствора используется сорбция на ионитах или активных углях, осуществляемая непосредственно из пульпы. В случае применения сорбционного выщелачивания 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), и увеличивает степень извлечения металлов (на 10–20 %). В исследовании использовался фосфогипс АО «СУМЗ» – отход производства экстракционной фосфорной кислоты из апатитового концентрата высокотемпературным дигидратным методом.

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. На рисунке 6 приведена зависимость извлечения Ln^{3+} , Ca^{2+} , Al^{3+} , Fe^{3+} , PO_4^{3-} и F^- от pH раствора выщелачивания фосфогипса.

В соответствии с полученными данными в растворах с концентрацией $[\text{SO}_4^{2-}]$ от 0 до 0,1 моль/дм³, в области значений pH 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 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, позволяют предполагать возможность эффективного концентрирования РЗЭ из растворов выщелачивания фосфогипса с их количественным извлечением на сульфокатионитах в выбранном значении рН.

Поскольку на показатели сорбции влияет как структура матрицы ионита (гелевый или макропористый), так и тип противоиона, то была проведена серия экспериментов по выщелачиванию лантаноидов в зависимости от времени с использованием исследуемых катионитов Purolite C 150 и SGC 650 в различных формах: Na^+ , Ca^{2+} , H^+ (рисунок 7). 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 у SGC 650. Макропористые катиониты за счёт развитой внутренней поверхности и большого количества пор обладают большей избирательностью при сорбции РЗЭ по сравнению с их гелевыми аналогами.

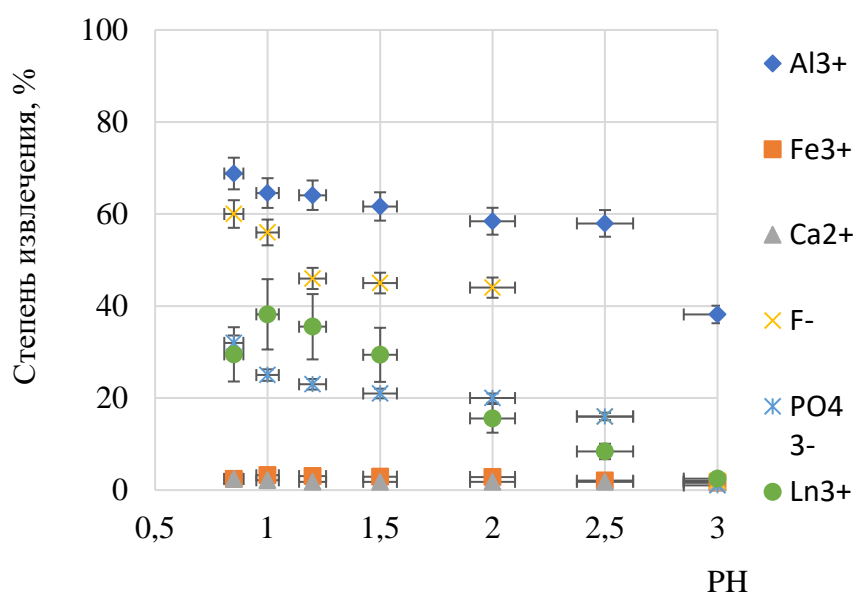


Рисунок 6 – График зависимости степени извлечения Ln^{3+} , Al^{3+} , Fe^{3+} , PO_4^{3-} и F^- от pH раствора после выщелачивания ФДГ АО «СУМЗ»

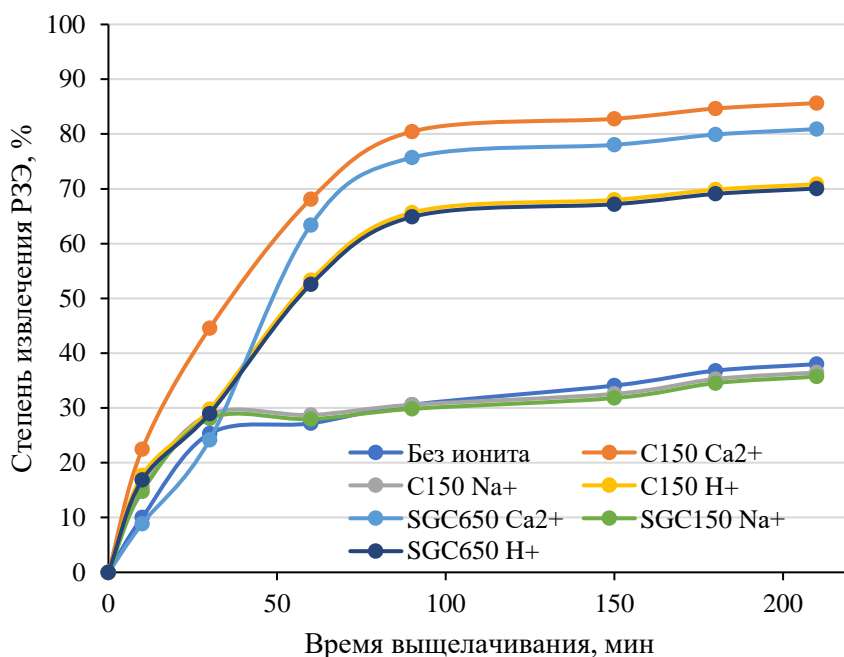


Рисунок 7 – График зависимости степени извлечения РЗЭ из сернокислой пульпы фосфогипса от времени при pH 1 в присутствии катионитов Purolite C 150 и SGC 650 в Na⁺, Ca²⁺, H⁺ формах

По уравнениям термодинамических моделей построены линейные формы изотермы сорбции лантана на катионите Purolite C 150 в H⁺-форме при температуре 25 °C и pH=1,0. В таблице 7 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.

Таблица 7 – 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 _∞ , ммоль/г	Константа обмена, К	Энергия Гиббса, ΔG°, 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	7·10 ⁻⁹	46,52
Модель Темкина	0,9909	1,08	28026,83	-25,37
Модель Флори – Хаггинса	0,9293	16,85	107,72	-11,59

Из всех рассмотренных моделей оптимальной для описания исследуемого процесса является модель Фрейндлиха. Значения энергии Гиббса ($\Delta G^\circ=8,39$ кДж/моль) и 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, полученной в работе. Приоритетность применимости модели Фрейндлиха подтверждает

влияние на процесс сорбции стадии выщелачивания и возможности перехода катионита в ионные формы, обладающие различной энергией и энтальпией сорбции.

Представленные на рисунке 7 кривые извлечения РЗМ из пульпы фосфогипса показывают, что кинетика сорбционного выщелачивания будет определяться как закономерностями перехода ионов металлов в раствор, так и скоростью ионного обмена. Для установления лимитирующей стадии процесса сорбции были проведены опыты с прерыванием контакта ионита и пульпы фосфогипса. Установлено, что прерывание не оказывает заметного влияния на скорость сорбции РЗЭ. Результаты опыта по влиянию процесса прерывания на кинетику сорбции лантана из пульпы, по видимости, объясняются протеканием ионного обмена в режиме пленочной кинетики.

Для оценки вклада в общую кинетику процесса предварительной механоактивации были проведены исследования по сравнению степени выщелачивания и сорбционного выщелачивания неактивированного и активированного фосфогипса в зависимости от времени.

Из представленных на рисунке 8 данных видно, что предварительная механоактивация оказывает влияние на кинетику как выщелачивания, так и сорбционного выщелачивания РЗЭ из фосфогипса.

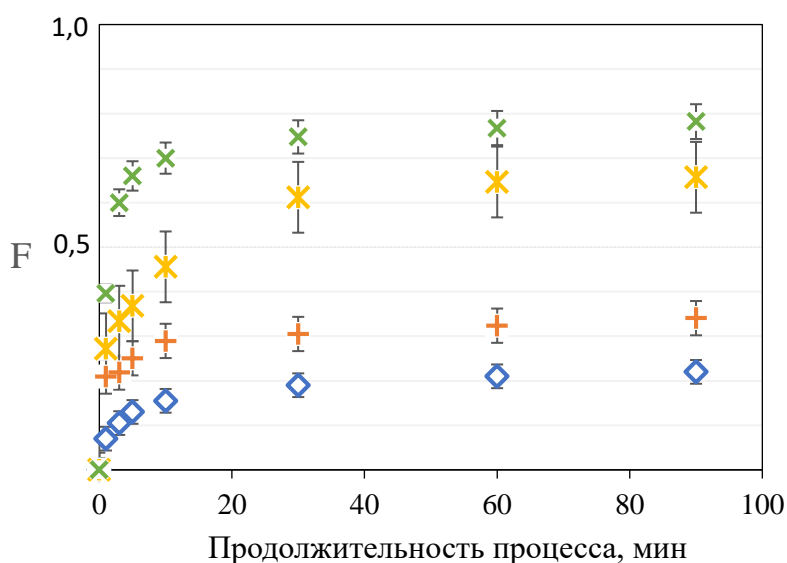


Рисунок 8 – Кинетические кривые выщелачивания (1, 2) и сорбционного выщелачивания (3, 4) РЗЭ из пульпы фосфогипса без активации (1, 3) и с предварительной активацией (2, 4)

Была изучена десорбция РЗЭ из насыщенного при оптимальных условиях катионита. Десорбцию осуществляли растворами солей натрия, аммония и кальция с концентрацией от 100 до 800 г/дм³. На рисунках 9 и 10 представлены зависимости степени десорбции суммы РЗЭ от типа и концентрации элюента.

Растворы нитрата аммония достаточно часто используют в качестве элюентов в процессе десорбции РЗЭ из катионитов. Их преимущество 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^+ и NH_4^+ .

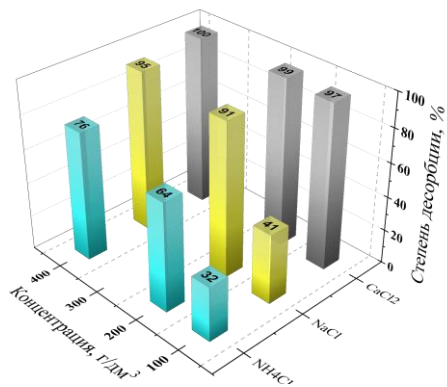


Рисунок 9 – Зависимость степени десорбции РЗЭ из фазы катионита растворами NH₄Cl, NaCl, CaCl₂ различной концентрации

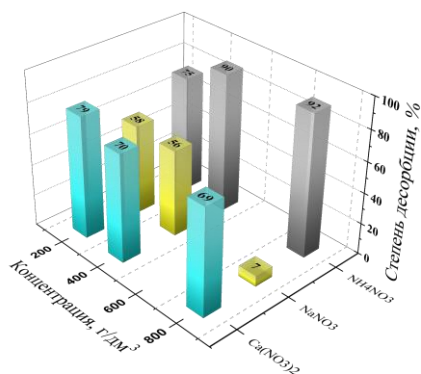


Рисунок 10 – Зависимость степени десорбции РЗЭ из фазы катионита растворами NH₄NO₃, NaNO₃, Ca(NO₃)₂ различной концентрации

Осаждение концентрата карбонатов РЗЭ проводили из нитратно-аммонийных элюатов. Осаждение проводили насыщенным раствором углеаммонийной соли (УАС). Состав полученного концентрата приведен в таблице 8.

Таблица 8 – Средний состав осадков карбонатов РЗМ, %

Элемент	Ca	Fe	Al	∑РЗМ
Содержание, %	1,0	0,66	0,13	46,4

На основании проведенных 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 C150 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 NH₄NO₃ – 500 г/дм³; продолжительность десорбции – 1 час при скорости элюирования 3 уд.об/ч; концентрация раствора конверсии H₂SO₄ – 200 г/дм³; 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.

В пятой главе приведены результаты отработки технологических решений по сорбционному выщелачиванию РЗЭ из фосфогипса как на лабораторной макетной установке, так и результаты испытаний на экспериментальной установке, смонтированной

на производственном участке ООО «Новая металлургия», п. Ломовский, Кировградский район Свердловской области. Технологическая схема процесса представлена на рисунке 11.

В течение 2013 года в результате проведенных пилотных испытаний было переработано 46 тонн фосфогипса АО «СУМЗ» 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). Продукты переработки фосфогипса АО «СУМЗ» предложены в качестве сырья при производстве гипсовых вяжущих. Опытные партии гипсовых вяжущих, полученные низкотемпературным обжигом и автоклавной обработкой фосфогипса, соответствовали требованиям ГОСТ 125-79 «Вяжущие гипсовые. Технические условия». Гипсовое вяжущее, полученное низкотемпературным обжигом, имеет марку Г-7, по автоклавной технологии – Г-10 и более.

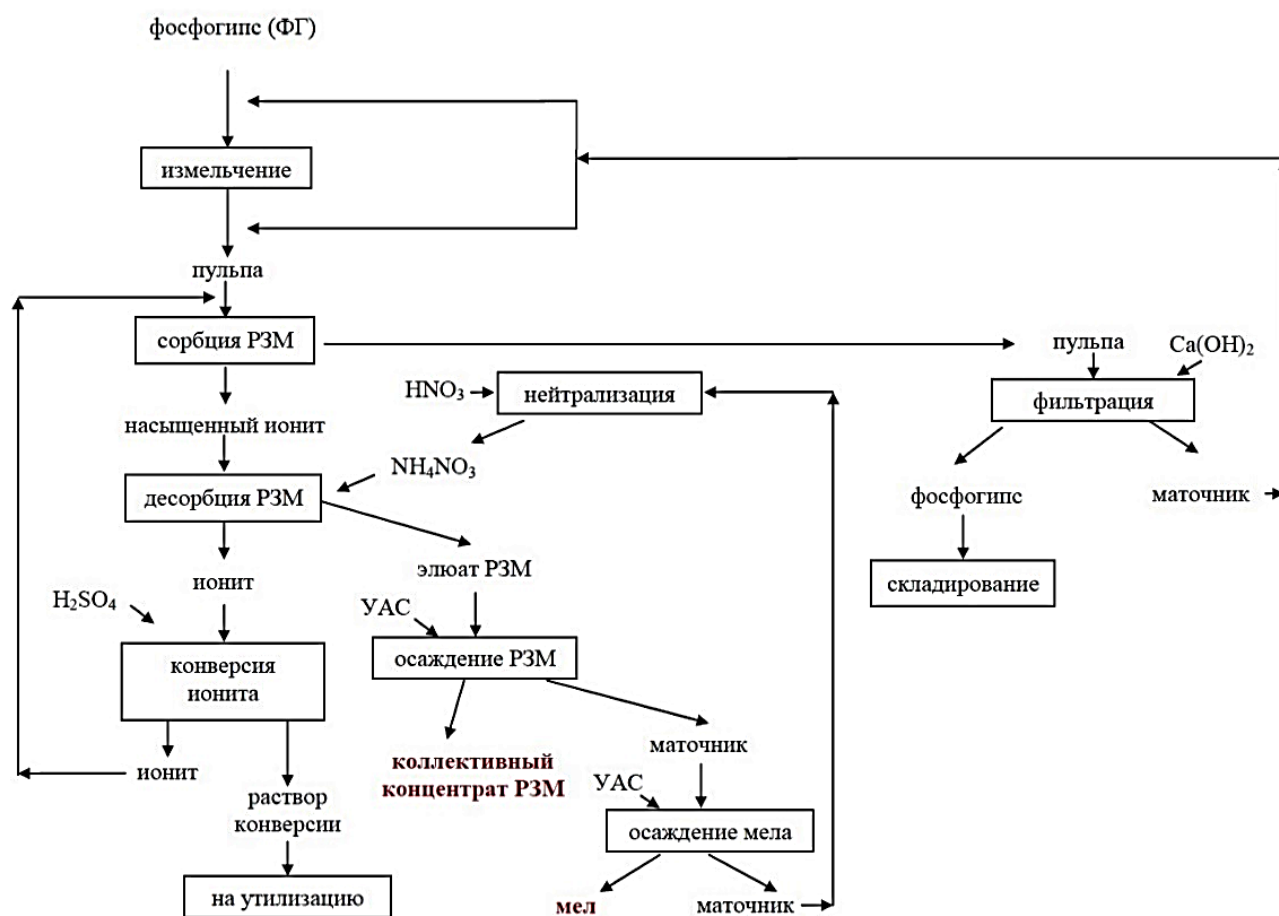


Рисунок 11 – Принципиальная технологическая схема извлечения РЗЭ из фосфогипса

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

ВЫВОДЫ

1. На основании проведенного анализа литературных источников сделан вывод о том, что для эффективного использования фосфогипса необходима разработка комплексной

технологии его переработки, предусматривающей извлечение РЗЭ и использование отмытого фосфогипса в строительной индустрии

2. С использованием современных физико-химических методов определены конечные формы нахождения РЗЭ как в «свежих» отходах производства ЭФК так и «лежалых» образцах фосфогипса. Установлено, что в фосфогипсе полученном по дигидратной технологии, РЗЭ преимущественно образуют самостоятельную фазу ортофосфатов, либо обогащают целестиновую фазу. При реализации полугидратной схемы РЗЭ преимущественно входят в кристаллическую фазу сульфата кальция. Показано, что распределение РЗЭ, сокристаллизованных с дигидратом сульфата кальция, неравномерно: наблюдается обогащение лантаноидами поверхности минерала. Такое обогащение обусловлено изменением фазового состава минерала с переходом от дигидратной формы в центре кристалла к полугидратной модификации у поверхности.

3. Показано, что механоактивация оказывает заметное влияние на свойства фосфогипса и эффективность извлечения из него РЗЭ. Повышение эффективности выщелачивания связано в первую очередь с увеличением микродеформаций кристаллической решетки. Установлены три этапа процесса механоактивации:

- трансформация энергии в энергию свежесформированной поверхности и энергию микродеформаций;

- деформация кристаллической решетки минерала;

- вторичный рост микродеформаций в кристаллах фосфогипса.

Увеличение степени выщелачивания РЗЭ из фосфогипса при использовании процесса механоактивации связано с 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.

4. Доказано, что при использовании процесса сорбционного выщелачивания обеспечивается значительная полнота извлечения лантаноидов за счет смещения равновесия и повышения кислотности раствора, которая обеспечивается десорбированными из катионита ионами водорода. Наиболее предпочтительными для реализации сорбции РЗЭ из пульпы фосфогипса являются макропористые сульфокатиониты, обладающие большей механической прочностью по сравнению с сульфокатионитами гелевого типа. Равновесие сорбции лантана из пульпы фосфогипса катионитом устанавливается значительно медленнее, чем при сорбции из растворов, и удовлетворительно описывается уравнением Фрейндлиха.

5. Установлено, что десорбция РЗЭ из фазы насыщенного катионита возможна растворами солей натрия, аммония и кальция различной концентрации. Оптимальными условиями десорбции РЗЭ из катионита являются: элюент – NH_4NO_3 с концентрацией 500 г/дм³; скорость элюирования 3 удельных объема в час. Конверсию ионита в H^+ -форму эффективнее проводить растворами H_2SO_4 с концентрацией 200 г/дм³ 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.

6. На основании проведенных исследований предложена 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 фосфогипса 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.

Наиболее реалистичным в нынешних условиях является вариант с получением коллективного концентрата карбонатов РЗЭ и складированием отмытого фосфогипса на территории предприятия с последующим использованием его при производстве вяжущих.

СПИСОК ОСНОВНЫХ ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи в рецензируемых научных журналах, определенных ВАК РФ и Аттестационным советом УрФУ:

1. Rychkov, V. Best Practices of Russia and Finland in Extracting REE from Fertilizer Waste / V. Rychkov, P. Koukkari, **S. Kirillov**, E. Kirillov // Technogen Conference Proceedings : International Conference with Elements of School for Young Scientists on Recycling and Utilization of Technogenic Formations, Ekaterinburg, 05–08 июня 2017 года. – Ekaterinburg: Knowledge E, 2017. – P. 168-173. (0,375 п.л. / 0,01 п.л.) (Web of Science).

2. Rychkov, V. N. Recovery of rare earth elements from phosphogypsum / V. N. Rychkov, E. V. Kirillov, **S. V. Kirillov**, V. S. Semenishchev, G. M. Bunkov, M. S. Botalov, D. V. Smyshlyaev, A. S. Malyshev // Journal of Cleaner Production. – 2018. – Vol. 196. – P. 674-681. (0,5 п.л./ 0,07 п.л.) (Web of Science, Scopus).

3. Malyshev, A. S. Influence of mechanoactivation on kinetics of REE leaching from phosphogypsum / A. S. Malyshev, **S. V. Kirillov**, E. V. Kirillov G. M. Bunkov, M. S. Botalov, D. V. Smyshlyaev, V. N. Rychkov // AIP Conference Proceedings : Proceedings of the VI International Young Researchers Conference Physics, Technologies and Innovation, PTI 2019, Ekaterinburg, 20–

23 мая 2019 года. – Ekaterinburg: American Institute of Physics Inc., 2019. – P. 020038. (0,374 п.л. / 0,05 п.л.) (Scopus).

Другие публикации:

4. Кириллов, Е. В. Источники РЗМ на Урале и технологии их переработки / Е. В. Кириллов, **С. В. Кириллов**, М. Л. Чёрный, В. Н. Рычков, А. М. Пастухов, А. Е. Машкин, Г. М. Буньков // Актуальные вопросы добычи, производства и применения редкоземельных элементов в России : материалы Всероссийской конференции по редкоземельным материалам «РЗМ-2013» , (20-21 ноября 2013 г., Северск) / под редакцией Б. М. Кербеля. – Северск, 2013. – С. 25-26 (0.083 п.л./0.012 п.л.).

5. Рычков, В. Н. Сорбция редкоземельных металлов на комплексообразующих ионитах // В. Н. Рычков, Е. В. Кириллов, **С. В. Кириллов**, Г. М. Буньков // Новые подходы в химической технологии переработки минерального сырья. Применение процессов экстракции и сорбции: сборник материалов II Всероссийской научной конференции с международным участием, (3-6 июня 2013 г., Санкт-Петербург). – Санкт-Петербург, 2013. – С. 164-166 (0.125 п.л./0.06 п.л.).

6. Рычков, В. Н. Влияние процесса гидратации на сорбцию РЗМ сульфокатионитами / В. Н. Рычков, Е. В. Кириллов, **С. В. Кириллов**, Г. М. Буньков // Новые подходы в химической технологии переработки минерального сырья. Применение процессов экстракции и сорбции: сборник материалов II Всероссийской научной конференции с международным участием, (3-6 июня 2013 г., Санкт-Петербург). – Санкт-Петербург, 2013. – С. 79-82 (0.167 п.л./0.041 п.л.).

7. **Kirillov, S.** Recovery of Rare Earth Elements and Scandium as Side Products of Uranium and Phosphate Mining / **S. Kirillov**, Y. Kirillov, R. Pajarre, P. Kuokkari, V. Rychkov // Proceeding Conference in Minerals Engineering (2-3 February 2016, Sweden, Lulea). – Lulea, 2016. (0,045 п.л./0,01).

8. **Кириллов, С. В.** Интенсификация извлечения РЗМ из фосфогипса / **С. В. Кириллов**, Е. В. Кириллов, Г. М. Буньков, М. С. Боталов, Д. В. Смышляев, В. Н. Рычков, А. С. Малышев, А. О. Таукин // IV Международная научная конференция (секция 2): Физика. Технологии. Инновации. ФТИ-2017, (15-19 мая 2017 г., Екатеринбург). – Екатеринбург : УрФУ, 2017. – С. 46-47. (0,045 п.л./0,01).

9. Малышев, А. С. Исследование кинетики выщелачивания РЗЭ из фосфогипса / А. С. Малышев, **С. В. Кириллов**, Е. В. Кириллов, Г. М. Буньков, М. С. Боталов, Д. В. Смышляев, В. Н. Рычков, А. О. Таукин // VI Международная научная конференция посвященная 70-летию основания Физико-технологического института: Физика. Технологии. Инновации. ФТИ-2019, (20-24 мая 2019 г., Екатеринбург). – Екатеринбург : УрФУ, 2019. – С. 492-493. (0,045 п.л./0,01).

10. Шестаков, К. Д. Автоклавное выщелачивание РЗЭ из фосфогипса / К. Д. Шестаков, **С. В. Кириллов**, Е. В. Кириллов, Г. М. Буньков, А. С. Малышев // VI Международная научная конференция посвященная 70-летию основания Физико-технологического института: Физика. Технологии. Инновации. ФТИ-2019, (20-24 мая 2019 г., Екатеринбург). – Екатеринбург : УрФУ, 2019. – С. 573-574. (0,045 п.л./0,01).