

Вінницький державний педагогічний університет
імені Михайла Коцюбинського
Природничо-географічний факультет
Кафедра хімії та методика навчання хімії

КВАЛІФІКАЦІЙНА РОБОТА

на тему:

ТЕХНОЛОГІЧНІ ПІДХОДИ ДО КОМПЛЕКСНОЇ ПЕРЕРОБКИ ФОСФОГІПСУ З ОДЕРЖАННЯМ ТОВАРНИХ ПРОДУКТІВ

Студента IV курсу ДХП групи
Освітньої програми Хімія. Прикладна хімія:
хімічний контроль об'єктів довкілля,
харчових продуктів та лікарських препаратів
Спеціальності 102 Хімія
Галузі знань 10 Природничі науки
Ступеня вищої освіти бакалавр
Березіна Владислава Андрійовича

Науковий керівник:
кандидат технічних наук,
доцент кафедри хімії
та методики навчання хімії
Крикливий Ростислав Дмитрович

Національна шкала _____
Кількість балів ____ Оцінка ECTS ____

Голова комісії _____
Члени комісії _____

м. Вінниця – 2026 рік

ЗМІСТ

АНОТАЦІЯ	4
ВСТУП	5
РОЗДІЛ 1. ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА ФОСФОГІПСУ	10
1.1. Хімічний склад та фізичні властивості фосфогіпсу	10
1.2. Утворення фосфогіпсу у виробництві фосфорних добрив	11
1.3. Екологічні проблеми накопичення фосфогіпсу	12
1.4. Світовий досвід утилізації фосфогіпсу	14
1.5. Нормативно-правове регулювання поводження з фосфогіпсом	15
1.6. Фізико-хімічні властивості фосфогіпсу та фактори, що впливають на його переробку	17
РОЗДІЛ 2. ТЕХНОЛОГІЧНІ МЕТОДИ ПЕРЕРОБКИ ФОСФОГІПСУ	20
2.1. Конверсія фосфогіпсу у сульфат амонію та карбонат кальцію	20
2.2. Одержання сірчаної кислоти та цементного клінкеру	21
2.3. Виробництво будівельних матеріалів на основі фосфогіпсу	23
2.4. Отримання сульфату кальцію підвищеної чистоти	24
2.5. Екстракція рідкісноземельних елементів	25
2.6. Вибір методу термодинамічного дослідження	26
2.7. Порівняльний аналіз існуючих технологій переробки фосфогіпсу	29
РОЗДІЛ 3. КОМПЛЕКСНА ПЕРЕРОБКА ФОСФОГІПСУ	31
3.1. Концепція безвідходної технології	31
3.2. Технологічна схема комплексної переробки	32
3.3. Екологічна оцінка запропонованої технології	33
3.4. Перспективи впровадження технології в Україні	35
3.5. Матеріальний баланс процесу	36
РОЗДІЛ 4. ТОВАРНІ ПРОДУКТИ ТА ЇХНЄ ЗАСТОСУВАННЯ	38
4.1. Характеристика одержуваних товарних продуктів	38
4.2. Ринкові перспективи та економічна доцільність	39
4.3. Експериментальне дослідження	41
4.4. Аналіз ринку продукції, отриманої з фосфогіпсу	45

4.5. Оцінка економічної ефективності комплексної переробки фосфогіпсу	47
4.6. Перспективні напрями використання продуктів переробки фосфогіпсу	49
4.7. Контроль якості продуктів комплексної переробки фосфогіпсу	52
ВИСНОВКИ	55
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	57

АНОТАЦІЯ

Кваліфікаційна робота присвячена дослідженню технологічних підходів до комплексної переробки фосфогіпсу – великотоннажного відходу виробництва екстракційної фосфорної кислоти. Розглянуто хімічний склад, фізичні властивості, особливості утворення фосфогіпсу та екологічні проблеми, пов'язані з його накопиченням. Проаналізовано сучасні методи переробки фосфогіпсу, зокрема одержання сульфату амонію, карбонату кальцію, будівельних матеріалів, очищеного сульфату кальцію та вилучення рідкісноземельних елементів. Запропоновано схему комплексної переробки фосфогіпсу, що базується на принципах безвідходної технології та циркулярної економіки. Виконано матеріальний баланс процесу, визначено вихід основних товарних продуктів та оцінено перспективи їх практичного використання. Результати дослідження підтверджують доцільність комплексної переробки фосфогіпсу як ефективного способу зменшення техногенного навантаження на довкілля та отримання цінної вторинної сировини для хімічної, будівельної та аграрної галузей.

Ключові слова: фосфогіпс, комплексна переробка, сульфат амонію, карбонат кальцію, рідкісноземельні елементи, будівельний гіпс, безвідходна технологія, циркулярна економіка.

ANNOTATION

The qualification work is devoted to the research of technological approaches to the complex processing of phosphogypsum - a large-tonnage waste product of extractive phosphoric acid production. The chemical composition, physical properties, peculiarities of the formation of phosphogypsum and environmental problems associated with its accumulation are considered. Modern methods of processing phosphogypsum are analyzed, in particular, the production of ammonium sulfate, calcium carbonate, building materials, purified calcium sulfate, and the extraction of rare earth elements. A scheme of complex processing of phosphogypsum based on the principles of zero-waste technology and circular economy is proposed. The material balance of the process was performed, the output of the main commodity products was determined, and the prospects for their practical use were assessed. The results of the study confirm the expediency of complex processing of phosphogypsum as an effective way of reducing the man-made load on the environment and obtaining valuable secondary raw materials for the chemical, construction and agricultural industries.

Key words: phosphogypsum, integrated processing, ammonium sulfate, calcium carbonate, rare earth elements, building gypsum, waste-free technology, circular economy.

ВСТУП

Виробництво фосфорних добрив є однією з найважливіших галузей хімічної промисловості, що забезпечує сільськогосподарський сектор необхідними поживними речовинами для рослин. Разом із тим, ця галузь генерує значні обсяги твердих відходів – фосфогіпсу, утилізація якого становить одну з найгостріших екологічних і технологічних проблем сучасної хімічної технології.

Фосфогіпс є побічним продуктом сірчаноокислотного розкладання апатитів та фосфоритів у процесі виробництва екстракційної фосфорної кислоти. На кожен тону виробленої $P_2 O_5$ утворюється від 4,5 до 5,5 тонн фосфогіпсу. Щорічний обсяг його утворення у світі перевищує 300 мільйонів тонн, тоді як рівень практичного використання залишається на рівні 15–20%.

Накопичення фосфогіпсу у відвалах призводить до комплексного негативного впливу на навколишнє середовище: забруднення ґрунтових вод сполуками фтору, фосфору та важких металів; підкислення ґрунтів внаслідок вилуговування залишкових кислот; радіоактивне забруднення через присутність природних радіонуклідів (^{226}Ra , ^{210}Po); вивітрювання та пилоутворення, що погіршують якість атмосферного повітря.

Разом із тим, фосфогіпс містить значну кількість цінних компонентів, що робить його перспективною сировиною для одержання різноманітних товарних продуктів. Комплексна переробка цього відходу дозволяє не лише вирішити екологічну проблему його накопичення, але й отримати економічну вигоду від виробництва сульфатних солей, будівельних матеріалів, рідкісноземельних елементів та ін.

Фосфогіпс є великотоннажним відходом виробництва екстракційної фосфорної кислоти та мінеральних добрив. На підприємствах хімічної промисловості України щорічно утворюються мільйони тонн цього матеріалу, що спричиняє значне екологічне навантаження на навколишнє середовище через фільтрацію токсичних компонентів у підземні та поверхневі водні

об'єкти [1]. Необхідність розроблення ефективних технологій комплексної переробки фосфогіпсу з одержанням цінних товарних продуктів та зниженням техногенного тиску на довкілля зумовлює високу актуальність теми.

Матеріал складається переважно із кальцій сульфату з домішками фосфатів, фторидів, важких металів та рідкісноземельних елементів (РЗЕ). Наявність до 0,3–1,2% РЗЕ (лантан, церій, неодим) робить фосфогіпс потенційним джерелом стратегічної сировини [2]. Попри велику кількість запропонованих підходів, ступінь переробки фосфогіпсу у світовій практиці залишається низьким. Одним із найбільш перспективних і радикальних напрямків є метод відновного термічного розкладу, який дозволяє повністю утилізувати сульфатну матрицю відходу з отриманням сульфатної кислоти та кальцій оксиду.

Метою роботи є дослідження рівноважних станів та термодинамічний аналіз хімічних реакцій відновного термічного розкладу фосфогіпсу в присутності вуглецю для визначення теоретичних меж протікання процесів та умов максимального виходу цільових продуктів.

Процес комплексної переробки двоводного кальцій сульфату базується на хімічних перетвореннях, що описуються трьома послідовними схемами: дегідратація, відновний випал та низькотемпературна газофазна конверсія SO_2 .



Води, яка виділяється внаслідок дегідратації за рівнянням (1), цілком достатньо для повного перебігу реакції утворення сульфатної кислоти (3). Для визначення температурних інтервалів стабільності фаз та термодинамічної ймовірності реакцій (2) і (3) було проаналізовано зміну ентальпії, ентропії, енергії Гіббса та константи рівноваги в діапазоні температур 0–1000 °С.

Пряма реакція термічного розкладу CaSO_4 без відновників є високоендотермічною і протікає за надто високих температур. Введення вуглецю як відновника до складу шихти кардинально змінює рівновагу системи. Процес є ендотермічним ($\Delta H = 395,2 \dots 370,7$ кДж/моль), проте супроводжується значним зростанням ентропії ($\Delta S = 371,0 \dots 342,3$ Дж/моль·К) внаслідок виділення двох молів газу (реакція 2), розрахунки проводили уз використанням Factsage 6.2 [3].

Аналіз термодинамічної рівноваги показує, що в інтервалі температур 0 –700 °С реакція є термодинамічно неможливою, оскільки значення вільної енергії Гіббса залишається позитивним, а константа рівноваги є надзвичайно малою. Рівновага системи повністю зміщена в бік вихідних речовин. Реакція стає термодинамічно можливою лише при температурах вище 850 °С. Так, при 900 °С значення ΔG переходить у від'ємну область і становить -30,742 кДж/моль, а константа рівноваги становить $K = 23,38$ ($\log K = 1,369$). При подальшому нагріванні до 1000 °С константа рівноваги стрімко зростає, що свідчить про практично повне зміщення рівноваги в бік утворення продуктів.

Процес взаємодії сульфур (IV) оксиду з киснем та водяною парою є сильно екзотермічним (реакція 3) (ΔH змінюється від -573,7 до -429,7 кДж/моль), що зумовлює суттєве зменшення ентропії системи ($\Delta S = -846,6 \dots -586,2$ Дж/моль·К) через зменшення загального об'єму газу.

Дослідження температурної залежності константи рівноваги виявило чітку межу стабільності сульфатної кислоти: при температурі 500 °С та вище ΔG змінюється на позитивний ($\Delta G = 9,716$ кДж/моль), а константа рівноваги падає нижче одиниці ($K = 0,2205$, $\log K = -0,656$). За температур 600–1000 °С константа рівноваги набуває значень $10^{-5} \dots 10^{-13}$, що робить існування H_2SO_4 у газуватому стані за цих умов неможливим через її термічну дисоціацію.

На основі розрахунків рівноважних станів показано, що додавання вуглецю до шихти дозволяє змістити рівновагу реакції розкладу кальцій сульфату в бік утворення кальцій оксиду та сульфур (IV) оксиду при

температурах понад 850 °С. При 900 °С константа рівноваги становить 23,38, а при 1000 °С досягає 471,1.

Визначено межу стабільності сульфатної кислоти в системі: реакція утворення є термодинамічно ймовірною та зміщеною в бік цільового продукту лише в інтервалі температур 0... 400 °С. За температур понад 500 °С рівновага повністю зміщується в бік вихідних оксидів сірки та водяної пари.

Отримані результати термодинамічного моделювання обґрунтовують доцільність розробки комплексної двозонної технології переробки фосфогіпсу, яка відповідає принципам циркулярної економіки хімічних підприємств України.

Актуальність теми зумовлена необхідністю впровадження принципів «зеленої хімії» і циркулярної економіки у вітчизняну промисловість, а також зростаючими вимогами до екологічної безпеки хімічних виробництв. Розроблення ефективних технологій комплексної переробки фосфогіпсу відповідає стратегічним пріоритетам розвитку хімічної промисловості України та інших країн.

Метою кваліфікаційної роботи є аналіз сучасних технологічних підходів до комплексної переробки фосфогіпсу та систематизація методів одержання товарних продуктів з цієї сировини.

Відповідно до поставленої мети визначено такі завдання:

- охарактеризувати хімічний склад, фізичні властивості та умови утворення фосфогіпсу;
- проаналізувати основні технологічні методи переробки фосфогіпсу;
- розробити концепцію комплексної (безвідходної) технологічної схеми переробки;
- охарактеризувати товарні продукти та оцінити економічну доцільність їх виробництва.

Об'єктом дослідження є фосфогіпс як промисловий відхід виробництва екстракційної фосфорної кислоти.

Предметом дослідження є технологічні процеси переробки фосфогіпсу та одержуваних із нього товарних продуктів.

Методи дослідження: аналіз науково-технічної літератури, систематизація та узагальнення технологічних підходів, матеріально-балансові розрахунки.

Результати кваліфікаційної роботи апробовано в наукових матеріалах:

Крикливий Р.Д., Березін В. А. Оцінка сорбційної ємності регенерованого сорбенту щодо іонів важких металів з використанням метиленового блакитного як маркера. *Актуальні питання географічних, біологічних і хімічних наук: основні наукові проблеми та перспективи дослідження*: зб. наук праць ВДПУ ім. М. Коцюбинського. Вінниця : ВДПУ ім. М. Коцюбинського, 2026.

РОЗДІЛ 1

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА ФОСФОГІПСУ

1.1. Хімічний склад та фізичні властивості фосфогіпсу

Фосфогіпс являє собою дисперсний матеріал, основу якого становить дигідрат сульфату кальцію ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) – мінерал гіпс. Вміст основного компонента у фосфогіпсі коливається у широких межах від 70 до 95% залежно від складу вихідної фосфатної сировини та умов проведення технологічного процесу.

Крім основного компонента, до складу фосфогіпсу входять численні домішки, що суттєво впливають на його властивості та можливості подальшого використання:

- залишкова фосфорна кислота та її кальцієві солі (0,5–2,5% у перерахунку на P_2O_5);
- сполуки фтору (0,3–1,2% у вигляді CaF_2 , Na_2SiF_6 , SiF_4);
- органічні речовини (0,1–0,3%), що потрапляють із флокулянтами та ПАР;
- важкі метали: Cd (до 50 мг/кг), Cr (до 30 мг/кг), Pb (до 20 мг/кг), As (до 15 мг/кг);
- природні радіонукліди: ^{226}Ra (100–1000 Бк/кг), ^{210}Po , ^{238}U та їхні ізотопи;
- рідкісноземельні елементи (РЗЕ): La, Ce, Nd, Sm та ін. (сумарно 0,1–0,5%).

Типовий хімічний склад фосфогіпсу, одержаного при переробці апатитового концентрату, наведено в таблиці 1.1.

Фізичні властивості фосфогіпсу значно відрізняються від властивостей природного гіпсу. Він має дрібнокристалічну структуру з розміром частинок від 20 до 150 мкм, більш розвинену питому поверхню (1,5–4,0 м²/г) та характеризується підвищеним вмістом вологи – 20–40%.

Таблиця 1.1 – Хімічний склад фосфогіпсу (апатитова сировина)

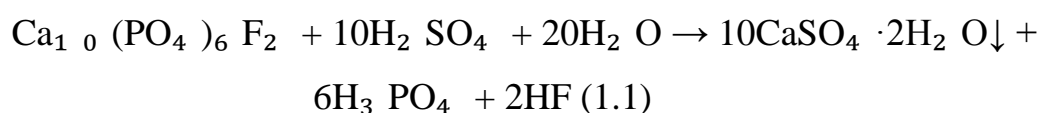
Компонент	Формула	Вміст, %
Сульфат кальцію дигідрат	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	85,0–92,0
Вільна фосфорна кислота	H_3PO_4	0,5–1,5
Фторид кальцію	CaF_2	0,3–0,8
Кремнезем	SiO_2	0,5–2,0
Оксид алюмінію	Al_2O_3	0,1–0,5
Оксид заліза	Fe_2O_3	0,1–0,4
Оксид магнію	MgO	0,05–0,3
Волога понад кристалізаційну	H_2O	15–35

Питома маса фосфогіпсу становить 2,31–2,36 г/см³, об'ємна маса насипного матеріалу – 0,85–1,2 г/см³. Колір варіюється від білого до сірого та жовтуватого залежно від вмісту домішок. Матеріал погано фільтрується через наявність тонкодисперсних частинок колоїдного розміру [5].

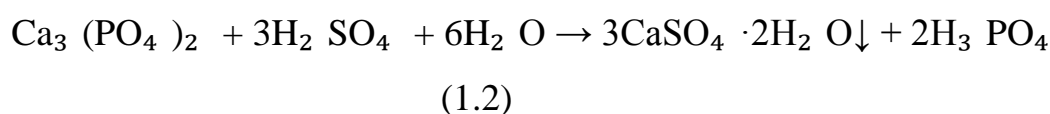
Термічна стабільність фосфогіпсу визначається ступенем кристалізації: при температурі 107–110°C відбувається часткова дегідратація до напівгідрату ($\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$), при 180–220°C – повна дегідратація до ангідриту (CaSO_4). Присутність домішок суттєво впливає на перебіг цих процесів.

1.2. Утворення фосфогіпсу у виробництві фосфорних добрив

Фосфогіпс утворюється у процесі виробництва екстракційної фосфорної кислоти (ЕФК) методом сірчаноокислотного розкладання природних фосфатів. Цей процес базується на хімічній взаємодії між кальційфосфатним мінералом та концентрованою сірчаною кислотою:



Для фосфоритів більш загальна схема реакції має вигляд:



Залежно від умов проведення процесу (концентрація H_2SO_4 , температура, тривалість реакції) можуть утворюватися три форми сульфату кальцію, що відповідають різним технологічним варіантам:

Дигідратний процес (ДГ-процес) проводять при температурі $65-80^\circ C$ і концентрації H_3PO_4 у реакційній пульпі $26-32\% P_2O_5$. Це найпоширеніший метод, що дає змогу одержати фосфогіпс у вигляді добре кристалізованого дигідрату ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$). Перевагами цього методу є помірні умови процесу та задовільне відмивання гіпсу від кислоти; недоліком – невисока концентрація одержуваної кислоти [9].

Напівгідратний процес (НГ-процес) здійснюється при температурі $90-110^\circ C$ і концентрації P_2O_5 $40-50\%$. Продукт – напівгідрат $CaSO_4 \cdot 0,5H_2O$ (фосфоангідрит) – гірше промивається від кислоти та домішок РЗЕ. Перевагою є отримання більш концентрованої фосфорної кислоти.

Дигідратно-напівгідратний (ДГ-НГ) і зворотний напівгідратно-дигідратний (НГ-ДГ) процеси є комбінованими. Вони дозволяють отримати концентровану кислоту з кращою якістю гіпсу.

Таблиця 1.2 – Виробництво фосфогіпсу у світі (2020–2024 рр.)

Регіон	Обсяг утворення, млн т/рік	Рівень використання, %
Китай	70–80	40–50
США	25–30	5–10
Марокко	20–25	3–7
Індія	12–15	8–12
Росія та СНД	8–10	15–20
Туніс	8–10	5–8
Єгипет	5–7	2–5
Бразилія	5–7	10–15
Інші країни	15–20	5–10
Усього у світі	~300	15–20

1.3. Екологічні проблеми накопичення фосфогіпсу

Стехіометричний матеріальний баланс свідчить, що при виробництві 1 т $P_2 O_5$ утворюється теоретично 5,32 т дигідрату сульфату кальцію (або 3,89 т ангідриту). Фактично, з урахуванням вологи, на кожну тону виробленої $P_2 O_5$ утворюється 4,5–5,5 т фосфогіпсу у перерахунку на суху масу [16].

Зберігання фосфогіпсу у відвалах (фосфогіпсосховищах) є домінуючою практикою його поводження. Цей підхід породжує цілий комплекс екологічних проблем, що набувають особливої гостроти в умовах зростання масштабів виробництва фосфатних добрив.

Забруднення водних ресурсів є одним із найтяжчих наслідків накопичення фосфогіпсу. Атмосферні опади вилуговують із відвалів розчинні компоненти: залишкові кислоти, фторид-іони, іони фосфату, важкі метали (Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cr^{3+}). Концентрація фторид-іонів у фільтраті може досягати 50–200 мг/дм³ при ГДК 1,5 мг/дм³ для водних об'єктів. Підкислення дренажних вод (рН 2,5–4,5) значно посилює міграцію токсикантів [20].

Радіоактивне забруднення є специфічною проблемою, зумовленою природою вихідної фосфатної сировини. Апатити та фосфорити містять природні ізотопи урану та торію, а також продукти їхнього радіоактивного розпаду. При кислотному розкладанні фосфатів ^{226}Ra переважно переходить у фосфогіпс, тоді як уран залишається в розчині кислоти. Питома активність фосфогіпсу за ^{226}Ra може становити 100–1000 Бк/кг, що в окремих випадках перевищує норму вільного обігу (1000 Бк/кг) [15].

Деградація ґрунтів навколо відвалів обумовлена пиловим і хімічним забрудненням. Підкислення ґрунтів знижує їх родючість, викликає зміну біологічного різноманіття. Площа земель під відвалами фосфогіпсу щорічно збільшується на 2–3%.

Атмосферне забруднення відбувається внаслідок вивітрювання та пиловиносу із сухих відвалів. У пилу виявляють гіпс, фторид кальцію, оксиди кремнію. При вітровому ерозійному пиловиносі у зоні радіусом 1–3 км від

відвалу спостерігається підвищений вміст F^- в атмосферному повітрі та опадах[8].

Таким чином, фосфогіпс є проблемним відходом, що поєднує хімічну, радіаційну та механічну небезпеку для навколишнього середовища. Однак він одночасно є потенційно цінною сировиною, що обумовлює зацікавленість науки і промисловості у розробці ефективних технологій його переробки.

1.4. Світовий досвід утилізації фосфогіпсу

Проблема накопичення фосфогіпсу є актуальною для більшості країн, які мають розвинене виробництво фосфорних добрив. За оцінками міжнародних організацій, щорічно у світі утворюється понад 300 млн тонн фосфогіпсу, а загальні накопичені запаси перевищують декілька мільярдів тонн. У зв'язку з цим у багатьох країнах активно впроваджуються технології його повторного використання та комплексної переробки.

Найбільшим виробником фосфогіпсу у світі є Китай. Щороку в країні утворюється понад 70 млн тонн цього матеріалу. Завдяки державним програмам підтримки циркулярної економіки рівень використання фосфогіпсу досягає 40–50 %. Основними напрямками його застосування є виробництво будівельного гіпсу, гіпсокартонних плит, цементу, дорожніх матеріалів та меліорантів для сільського господарства. У деяких провінціях Китаю функціонують великі промислові комплекси, де фосфогіпс повністю замінює природний гіпсовий камінь у виробництві будівельної продукції.

У Сполучених Штатах Америки накопичено понад 1 млрд тонн фосфогіпсу. Через підвищений вміст природних радіонуклідів його використання суворо регулюється природоохоронним законодавством. Значна частина фосфогіпсу зберігається у спеціальних сховищах, відомих як «гіпсові стеки». Водночас останніми роками активно розвиваються технології використання фосфогіпсу для рекультивації земель, будівництва доріг та отримання рідкісноземельних елементів.

Країни Європейського Союзу дотримуються політики максимального скорочення промислових відходів. У Франції, Бельгії, Іспанії та Польщі фосфогіпс широко використовується у цементній промисловості як регулятор строків тужавіння цементу. Крім того, ведуться дослідження щодо його застосування для виробництва екологічно безпечних будівельних матеріалів та добрив пролонгованої дії.

Значний досвід використання фосфогіпсу накопичено в Індії. Тут він застосовується переважно як меліорант для засолених і лужних ґрунтів. Внесення фосфогіпсу сприяє покращенню структури ґрунту, підвищенню його водопроникності та врожайності сільськогосподарських культур. Щорічно в аграрному секторі Індії використовується декілька мільйонів тонн цього матеріалу.

Марокко, яке володіє одними з найбільших у світі запасів фосфатної сировини, активно впроваджує технології комплексної переробки фосфогіпсу. Дослідження спрямовані на вилучення рідкісноземельних елементів, отримання сульфату кальцію високої чистоти та виробництво нових видів будівельних матеріалів. Важливим напрямком є також використання фосфогіпсу як вторинної сировини для хімічної промисловості.

Аналіз світового досвіду свідчить, що найбільш перспективними напрямками утилізації фосфогіпсу є виробництво будівельних матеріалів, отримання мінеральних добрив, вилучення рідкісноземельних елементів та використання у дорожньому будівництві. Успішна реалізація таких проєктів потребує комплексного підходу, що враховує екологічні, технологічні та економічні аспекти переробки відходів.

1.5. Нормативно-правове регулювання поводження з фосфогіпсом

Ефективне поводження з фосфогіпсом неможливе без належного нормативно-правового забезпечення. Оскільки цей матеріал є побічним продуктом хімічного виробництва та містить домішки потенційно

небезпечних речовин, його зберігання, транспортування, переробка і використання регламентуються низкою законодавчих та нормативних актів.

В Україні основними документами, що регулюють поводження з промисловими відходами, є Закон України «Про управління відходами», Закон України «Про охорону навколишнього природного середовища», Водний кодекс України та Закон України «Про оцінку впливу на довкілля». Відповідно до чинного законодавства підприємства зобов'язані здійснювати облік утворення відходів, впроваджувати заходи щодо їх мінімізації та забезпечувати екологічно безпечне поводження з ними.

Особливу увагу приділяють питанням захисту поверхневих і підземних вод від забруднення компонентами фосфогіпсу. Проектування та експлуатація фосфогіпсосховищ повинні передбачати наявність протифільтраційних екранів, систем збору та очищення дренажних вод, а також постійний екологічний моніторинг стану навколишнього середовища.

Важливим аспектом є контроль радіаційної безпеки. Оскільки фосфогіпс може містити природні радіонукліди, його використання у будівництві допускається лише за умови відповідності встановленим нормам радіаційної безпеки. В Україні такі вимоги визначаються державними санітарними правилами та нормами радіаційної безпеки.

У країнах Європейського Союзу поводження з фосфогіпсом регулюється Директивою про відходи та низкою екологічних регламентів, що встановлюють принципи ієрархії поводження з відходами. Перевага надається повторному використанню та переробці матеріалів перед їх захороненням. Значна увага приділяється впровадженню принципів циркулярної економіки, відповідно до яких відходи розглядаються як потенційний ресурс для отримання нової продукції.

У США контроль за використанням фосфогіпсу здійснює Агентство з охорони навколишнього середовища (EPA). Законодавство встановлює жорсткі обмеження щодо використання фосфогіпсу у житловому будівництві через можливий вміст радію-226. Разом з тим допускається його застосування

в окремих інженерних спорудах та дорожньому будівництві після проведення відповідної оцінки безпеки.

Сучасні міжнародні тенденції свідчать про поступовий перехід від практики накопичення фосфогіпсу у відвалах до його комплексної переробки та залучення у господарський обіг. Такий підхід дозволяє одночасно вирішувати екологічні проблеми, зменшувати споживання природних ресурсів та створювати додаткові економічні вигоди для підприємств.

Таким чином, удосконалення нормативно-правового регулювання та впровадження сучасних екологічних стандартів є важливою передумовою розвитку технологій комплексної переробки фосфогіпсу в Україні та світі.

1.6. Фізико-хімічні властивості фосфогіпсу та фактори, що впливають на його переробку

Ефективність технологій переробки фосфогіпсу значною мірою визначається його фізико-хімічними властивостями. Фосфогіпс являє собою побічний продукт виробництва екстракційної фосфорної кислоти, основним компонентом якого є дигідрат сульфату кальцію ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Залежно від виду фосфатної сировини, технології виробництва та режимів технологічного процесу склад фосфогіпсу може суттєво змінюватися [16, 21].

У більшості випадків масова частка сульфату кальцію у фосфогіпсі становить від 90 до 98 %. Крім основного компонента, матеріал містить залишкові кількості сполук фосфору, фтору, кремнію, заліза, алюмінію, магнію та інших елементів [5, 22]. Саме наявність домішок значною мірою визначає можливі напрямки використання фосфогіпсу та необхідність його попереднього очищення.

Важливою характеристикою фосфогіпсу є його гранулометричний склад. Матеріал утворюється у вигляді дрібнодисперсного осаду, середній розмір частинок якого зазвичай становить від декількох до сотень мікрометрів. Висока дисперсність сприяє прискоренню процесів хімічної взаємодії з

реагентами, що позитивно впливає на швидкість переробки. Водночас надмірна дрібнодисперсність може ускладнювати процеси фільтрації, транспортування та зберігання матеріалу [15].

Значний вплив на технологічні властивості фосфогіпсу має його вологість. Свіжоутворений фосфогіпс може містити від 20 до 40 % вологи залежно від умов фільтрації та способу транспортування [16]. Висока вологість збільшує витрати на транспортування та може ускладнювати проведення окремих технологічних операцій. З цієї причини перед використанням у багатьох процесах здійснюють сушіння або часткове зневоднення матеріалу.

Однією з найбільш важливих характеристик є вміст залишкової фосфорної кислоти та її солей. Наявність фосфатів може негативно впливати на якість будівельних матеріалів, знижувати ефективність окремих хімічних процесів та спричиняти корозію обладнання [14]. Саме тому в багатьох технологіях передбачається стадія промивання фосфогіпсу водою або спеціальними реагентами.

Суттєве значення має також вміст фтористих сполук. Частина фтору присутня у водорозчинній формі, а частина – у вигляді малорозчинних мінеральних фаз. За відсутності попереднього очищення фтор може переходити у готову продукцію та погіршувати її якість. Крім того, фтористі сполуки можуть негативно впливати на навколишнє середовище при тривалому зберіганні відходів [23, 24].

Особливу увагу при дослідженні фосфогіпсу приділяють його радіаційним характеристикам. У процесі виробництва фосфорної кислоти частина природних радіонуклідів, що містяться у фосфатній сировині, концентрується у фосфогіпсі. Найбільше значення мають ізотопи радію, торію та урану [8]. Хоча їх вміст зазвичай не перевищує допустимих значень для промислових матеріалів, радіаційний контроль є обов'язковим під час використання фосфогіпсу у виробництві будівельних матеріалів.

Важливою особливістю фосфогіпсу є наявність у його складі рідкісноземельних елементів. Незважаючи на невисокі концентрації, сумарні обсяги накопичених відходів роблять фосфогіпс перспективною техногенною сировиною для вилучення неодиму, лантану, церію та інших елементів [9, 18, 25]. Саме ця особливість останніми роками привертає значну увагу дослідників та промислових компаній.

На ефективність переробки істотно впливає мінералогічний склад матеріалу. Сульфат кальцію може перебувати у різних формах: дигідрату, напівгідрату або ангідриту. Від співвідношення цих фаз залежать реакційна здатність матеріалу, швидкість хімічних перетворень та характеристики кінцевих продуктів [27]. Тому для вибору оптимальної технології переробки важливим є попереднє дослідження фазового складу фосфогіпсу.

Серед факторів, що визначають ефективність переробки, важливе місце займають температура процесу, тривалість контакту реагентів, співвідношення твердої та рідкої фаз, а також ступінь подрібнення матеріалу. Зміна цих параметрів дозволяє суттєво впливати на швидкість перебігу хімічних реакцій та вихід цільових продуктів [12, 13].

Для процесів вилучення рідкісноземельних елементів важливими факторами є концентрація кислотного реагенту, температура вилуговування та тривалість контакту фаз. Дослідження показують, що оптимізація зазначених параметрів дозволяє суттєво підвищити ступінь вилучення цінних компонентів та покращити економічні показники технології [26, 31].

Таким чином, фізико-хімічні властивості фосфогіпсу мають визначальний вплив на вибір технології його переробки та якість отриманої продукції. Комплексне врахування складу матеріалу, вмісту домішок, гранулометричних характеристик і фазового складу дозволяє підвищити ефективність використання фосфогіпсу як вторинної сировини та забезпечити максимальне вилучення цінних компонентів.

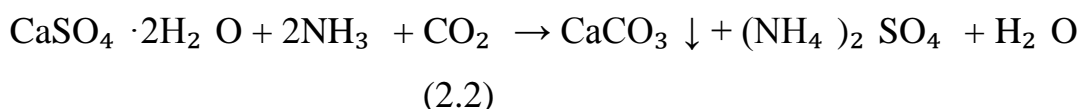
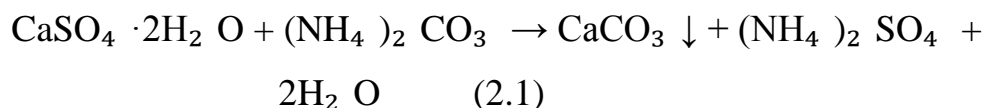
РОЗДІЛ 2

ТЕХНОЛОГІЧНІ МЕТОДИ ПЕРЕРОБКИ ФОСФОГІПСУ

2.1. Конверсія фосфогіпсу у сульфат амонію та карбонат кальцію

Конверсія фосфогіпсу у сульфат амонію ($(\text{NH}_4)_2 \text{SO}_4$) та карбонат кальцію (CaCO_3) є одним із найбільш вивчених і технологічно розвинених напрямків його переробки. Цей метод базується на реакції обмінного розкладання між фосфогіпсом і карбонатом амонію або сумішшю аміаку й діоксиду вуглецю.

Принципові хімічні реакції процесу:



Термодинамічний аналіз свідчить, що реакція (2.1) є екзотермічною ($\Delta H^\circ = -12,5$ кДж/моль), а рівновага зміщена в бік утворення карбонату кальцію в умовах, коли активність іонів Ca^{2+} та CO_3^{2-} перевищує добуток розчинності CaCO_3 ($K_{\text{sp}} = 3,3 \cdot 10^{-9}$).

Технологічний процес включає наступні стадії:

- підготовка фосфогіпсу: промивання водою для видалення H_3PO_4 і F^- до вмісту $\text{P}_2\text{O}_5 < 0,2\%$ і $\text{F} < 0,05\%$;
- приготування розчину карбонату амонію насиченням аміаком вуглекислого газу;
- реакція конверсії у реакторах із мішалками при температурі $20\text{--}45^\circ\text{C}$ і часі контакту $30\text{--}60$ хв;
- відділення осаду CaCO_3 фільтруванням або центрифугуванням;
- упарювання маточного розчину $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ та кристалізація продукту;
- сушіння і пакування товарного продукту.

Сульфат амонію, одержаний за цим методом, є ефективним азотно-сірчаным добривом з вмістом азоту 21% і сірки 24%. Він має ряд агрохімічних переваг перед карбамідом та аміачною селітрою – забезпечує одночасне живлення рослин двома елементами, підкислює лужні ґрунти, знижує вимивання азоту [10].

Побічний продукт – карбонат кальцію – може бути використаний як технічна крейда, наповнювач у виробництві паперу та пластмас, реагент для нейтралізації кислих ґрунтів і стічних вод. Його ринкова вартість становить 2 200 – 5 300 грн/т залежно від чистоти.

Основний недолік методу полягає у великих витратах аміаку та CO_2 . Для переробки 1 т фосфогіпсу потрібно близько 260 кг NH_3 і 155 кг CO_2 , що суттєво впливає на собівартість процесу. Тому економічна ефективність залежить від регіональної ціни на аміак і можливості використання промислових газів як джерела CO_2 .

Таблиця 2.1 – Порівняльна характеристика варіантів процесу конверсії

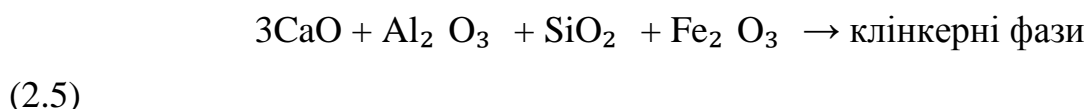
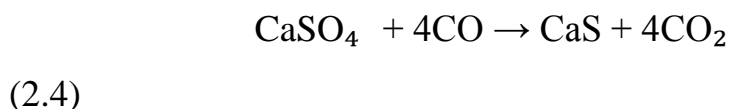
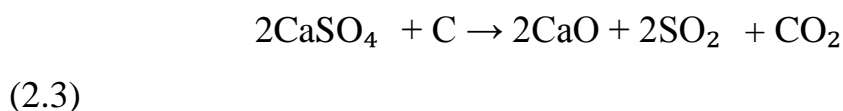
Параметр	Карбонат амонію	$\text{NH}_3 + \text{CO}_2$	$\text{NH}_3 + \text{CO}_2$ (рецирк.)
Температура, °C	20–30	35–45	30–45
Ступінь конверсії, %	88–92	85–90	92–96
Витрата NH_3 , кг/т гіпсу	260	250	240
Якість $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	висока	середня	висока
Інвестиційні витрати	середні	низькі	високі

2.2. Одержання сірчаної кислоти та цементного клінкеру

Метод одержання сірчаної кислоти та цементного клінкеру з фосфогіпсу (процес Мюллера–Кюне) базується на термохімічному відновленні сульфату кальцію до сульфіду кальцію з наступним окисненням. Це один із технологічно найскладніших, але потенційно найефективніших методів переробки фосфогіпсу [19].

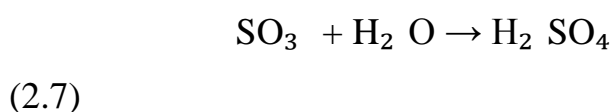
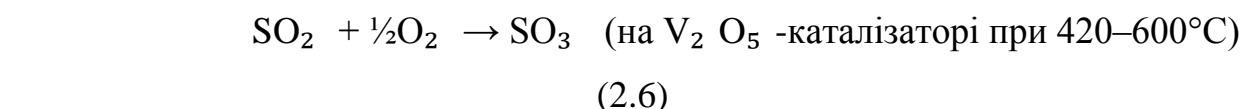
Технологічна схема включає дві основні стадії:

Перша стадія – спільний випал фосфогіпсу з коксом (або іншим карбоновмісним відновником) та добавками (Al_2O_3 , Fe_2O_3 , SiO_2) при температурі 1350–1450°C у обертових печах:



У результаті утворюється цементний клінкер та відхідні гази, збагачені SO_2 (вміст 6–12% об.).

Друга стадія – переробка SO_2 -вмісного газу на сірчану кислоту контактним методом через тріоксид сірки:



Принципові переваги цього методу:

- одночасне одержання двох цінних продуктів – сірчаної кислоти та цементу;
- комплексна утилізація фосфогіпсу без рідких відходів;
- можливість регулювання якості цементу шляхом зміни складу шихти;
- можливість повернення сірчаної кислоти у виробництво ЕФК.

Таблиця 2.2 – Матеріальний баланс процесу Мюллера-Кюне (на 1 т фосфогіпсу)

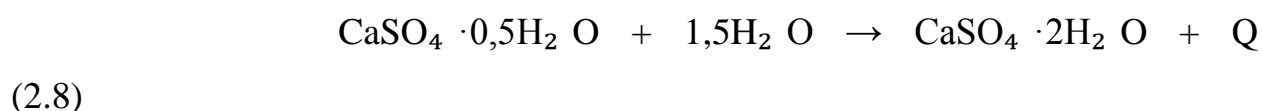
Статті балансу	Вхід, кг	Вихід, кг
Фосфогіпс (суха маса)	1000	–
Кокс	95	–
Добавки (Al_2O_3 , Fe_2O_3 , SiO_2)	150	–

Повітря	2100	–
Цементний клінкер	–	620–660
Сірчана кислота (98%)	–	310–340
Димові гази (за SO ₂)	–	2200–2400
Втрати	–	35–50

Основним недоліком є необхідність видалення домішок (особливо фосфору та фтору) перед випалом, оскільки вони погіршують якість клінкеру та отруюють ванадієвий каталізатор. Для досягнення прийнятної якості клінкеру вміст P₂O₅ у сировині не повинен перевищувати 0,02%, фтору – 0,02%. Це вимагає попередньої підготовки фосфогіпсу: промивання гарячою водою, обробки розчином лугу або CaO. За даними промислового досвіду Польщі (завод «Gdanska»), із 1,5 т фосфогіпсу можна одержати 0,5 т H₂SO₄ (100%) і 1,0 т цементного клінкеру марки ПЦ-400. Для виробничих потужностей 350 тис. т/рік фосфогіпсу собівартість сірчаної кислоти за цим методом є конкурентоспроможною порівняно з традиційним методом Клауса на 15–25% [17].

2.3. Виробництво будівельних матеріалів на основі фосфогіпсу

Виробництво будівельних матеріалів є найбільш масовим та економічно доступним напрямком використання фосфогіпсу. Загальний вміст основного компонента CaSO₄ · 2H₂O, що перевищує 85%, дозволяє використовувати фосфогіпс як заміник природного гіпсового каменю після відповідного очищення та підготовки. Будівельний гіпс (в'язуче типу Г-5 – Г-16) одержують термічним дегідруванням фосфогіпсу при 150–180°C до напівгідрату β-CaSO₄ · 0,5H₂O. Після обпалу він набуває в'язучих властивостей і здатний тверднути при контакті з водою [11]:



Проблемою є погіршення властивостей гіпсового в'язучого при вмісті залишків H₃PO₄ та F⁻: вони сповільнюють тужавіння і знижують міцність

виробів. Для нейтралізації застосовують добавки CaO , $\text{Ca}(\text{OH})_2$ або вапна (1–3% від маси гіпсу). Після нейтралізації строки тужавіння нормалізуються (початок – 4–6 хв, кінець – 12–20 хв), а межа міцності при стиску через 1 год досягає 12–18 МПа.

Гіпсоволокнисті листи (ГВЛ) та гіпсокартонні листи (ГКЛ) – масовий продукт будівельної індустрії. Технологія виготовлення ГКЛ включає дозування гіпсу, добавок і води, формування «бутерброду» між двома шарами картону, твердіння і сушіння. Застосування нейтралізованого фосфогіпсу дозволяє отримати листи з характеристиками не нижче вимог стандарту ДСТУ EN 520 [14].

Цемент на основі фосфогіпсу. Фосфогіпс у кількості 3–5% додають як регулятор тужавіння портландцементу, замінюючи ним природний гіпс або ангідрит. Ця практика широко поширена в Китаї, Тунісі, Бельгії. При цьому економія природних ресурсів досягає 4–5 кг природного гіпсу на кожен тону цементу. Гіпсобетон – конструктивний матеріал щільністю 1200–1700 кг/м³, що формується із гіпсового в'язучого, піску та армуючих волокон. Межа міцності при стиску – 8–25 МПа. Застосовується для виготовлення перегородок, підлогових стяжок, монолітних конструкцій інтер'єрів. Сухі будівельні суміші на основі фосфогіпсу (штукатурні, шпаклювальні) є перспективним продуктом для ринку будівельних матеріалів. Оптимальне поєднання властивостей досягається при введенні 70–80% нейтралізованого фосфогіпсу, 15–25% цементу і 5–10% полімерних добавок [4].

Серед перешкод для широкого впровадження будівельних матеріалів на основі фосфогіпсу варто відзначити необхідність підтвердження радіаційного рівня матеріалу (питома активність природних радіонуклідів не повинна перевищувати 740 Бк/кг для будівельних матеріалів 1-го класу), а також психологічний фактор – сприйняття продуктів з «відходів» споживачем.

2.4. Одержання сульфату кальцію підвищеної чистоти

Одержання очищеного сульфату кальцію підвищеної чистоти є актуальним для задоволення потреб харчової промисловості, фармацевтики та спеціальних технічних застосувань. Стандартний фосфогіпс не відповідає вимогам цих галузей через наявність домішок F^- , P_2O_5 , важких металів та радіонуклідів.

Метод гідрохімічного очищення включає кілька послідовних операцій:

- первинне промивання водою ($t:p = 1:3-5$) при $40-60^\circ C$ для видалення водорозчинних домішок;
- нейтралізація залишкової кислотності розчином $Ca(OH)_2$ до $pH 6,5-7,0$;
- осадження іонів важких металів додаванням Na_2S або $NaOH$;
- перекристалізація $CaSO_4$ шляхом розчинення у H_2SO_4 (20–30%) при нагріванні та наступним охолодженням і кристалізацією;
- фільтрація та промивання кристалів; сушіння до залишкової вологості $\leq 0,3\%$.

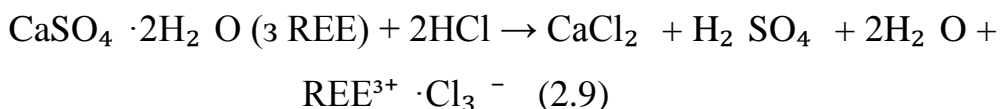
Перекристалізація є найефективнішим методом очищення: кристали $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ ростуть вибірково, включаючи мінімальну кількість домішок. Після двохстадійної перекристалізації досягається чистота не менше 99,0% $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ при вмісті фторидів < 10 мг/кг і свинцю < 2 мг/кг.

Ангідрит для промислового застосування одержують прожарюванням очищеного дигідрату при $600-700^\circ C$. Продукт знаходить застосування як наповнювач у виробництві паперу (замість каолінів і крейди), у виробництві лакофарбових матеріалів, а також як сульфатний наповнювач у гумовій і пластмасовій промисловості. Харчовий гіпс (E516) використовується як добавка-регулятор кислотності, текстурант і джерело кальцію при виробництві тофу, твердих сирів і спеціальних харчових продуктів. Його виробництво з фосфогіпсу потребує найретельнішого очищення і відповідного сертифікування. Ринкова ціна харчового $CaSO_4$ становить 15 300 – 26 300 грн/т – у 5–10 разів вище, ніж технічного.

2.5. Екстракція рідкісноземельних елементів

Фосфогіпс містить значні концентрації рідкісноземельних елементів (РЗЕ) – лантану, церію, неодиму, самарію та ін., що накопичуються в ньому при кислотному розкладанні фосфатів. Оскільки РЗЕ є стратегічними матеріалами з зростаючим попитом у виробництві постійних магнітів, каталізаторів, люмінофорів і батарей, їх виділення з фосфогіпсу є економічно привабливим. Типовий вміст РЗЕ у фосфогіпсі становить 0,1–0,5% у сумі (в перерахунку на оксиди), що відповідає концентрації 1000–5000 мг/кг. Для порівняння, промислові родовища бастнезиту містять 3–10% REO, а монациту – 15–30% REO. Попри меншу концентрацію, щорічне накопичення у відвалах становить сотні тисяч тонн РЗЕ у перерахунку на елементи [6].

Кислотна екстракція – основний метод виділення РЗЕ. Фосфогіпс обробляють хлористоводневою або азотною кислотою (рН 1,5–3,5) при температурі 40–70°C. Ступінь переходу РЗЕ у розчин залежить від форми їх присутності у фосфогіпсі – найкраще екстрагуються РЗЕ, що заміщують Ca²⁺ у кристалічній ґратці CaSO₄ :



Після кислотного вилуговування концентрат РЗЕ з розчину виділяють рідинно-рідинною екстракцією органічними екстрагентами: D2ЕНРА (ди-2-етилгексилфосфорна кислота), Суанех 272, ТВР. Реекстракція проводиться HCl концентрацією 3–6 моль/дм³. Чистота концентрату РЗЕ після однієї стадії екстракції – 95–98%. Розділення індивідуальних РЗЕ із суміші здійснюється методом іонообмінної хроматографії або селективною рідинно-рідинною екстракцією у каскадних апаратах. Продуктами є оксиди або карбонати індивідуальних РЗЕ (La₂ O₃ , CeO₂ , Nd₂ O₃ і т.д.). Економічні розрахунки показують, що при ціні Nd₂ O₃ 2,7–4,4 тис. грн/кг і концентрації неодиму у фосфогіпсі 0,03–0,08% переробка 1 млн т фосфогіпсу може дати 300–800 т

Nd_2O_3 вартістю 0,8–3,55 млрд грн. Ключовою умовою рентабельності є організація великотоннажного виробництва для розподілу капітальних витрат [13].

2.6 Вибір методу термодинамічного дослідження

На основі термодинамічного аналізу можливо не застосовуючи експериментальних досліджень, спочатку визначати умови протікання процесу, константи рівноваги можливих реакцій, їх рівноважний склад, енергетику та встановити механізм хімічних перетворень.

Існує велика кількість методів розрахунку енергії Гіббса. Це пояснюється тим, що для розрахунку ΔG_T^0 необхідно відповідно до рівняння $\Delta G_T^0 = \Delta H_T^0 - T\Delta S_T^0$ (3.1) знайти ΔH_T^0 і ΔS_T^0 .

Якщо врахувати, що всі величини в свою чергу зв'язані з температурою рівнянням теплоємності ($C_p = f(T)$), то стає зрозумілим, що розрахунок ΔG_T^0 являється доволі складною задачею і потребує знання цих величин для кожного компонента, що входять в рівняння реакції. Варто відмітити, що для більшості речовин величини $\Delta G_T^0, \Delta H_T^0, \Delta S_T^0$, а також коефіцієнти рівняння

$$C_p = a + bT + c/T^2 \quad (2.6)$$

узагальнені і приведені в таблицях різноманітних довідників.

При наявності у довідниках величини середньої теплоємності $\Delta \bar{C}_p$ в досліджуваному температурному інтервалі визначають енергію Гіббса:

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_{298}^0 + \Delta \bar{C}_p(T - 298) - T\Delta S_{298}^0 - T\bar{C}_p \ln T/298 \quad (2.7)$$

Це рівняння не використовується для розрахунку ΔG_T^0 в розчинах, навіть у вузькому інтервалі температур.

Метод В. А. Кирєєва. В цьому випадку для розрахунку ΔG_T^0 використовують високотемпературні складові ентальпії ($H_T^0 - H_{298}^0$) і ентропії ($S_T^0 - S_{298}^0$), які зведені у таблиці довідників. В такому випадку ΔG_T^0 визначається:

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_{298}^0 - T\Delta S_{298}^0 + \Delta(H_T^0 - H_{298}^0) - T\Delta(S_T^0 - S_{298}^0) \quad (2.6)$$

Недоліком цього способу являється відсутність виражених значень $H_T^0 - H_{298}^0$ і $S_T^0 - S_{298}^0$ для значного числа сполук, в силу чого це рівняння має обмежене значення.

Метод другого наближення. Якщо відомо рівняння, що зв'язує теплоємність із температурою, наприклад, $C_p = a + bT + c/T^2$, то для розрахунку ΔG_T^0 при високих температурах можна використовувати наступні співвідношення:

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta C_p dT \quad (2.8)$$

$$\Delta S_T^0 = \Delta S_{298}^0 + \int_{298}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT \quad (2.9)$$

Тоді величину ΔG_T^0 визначають відповідно до рівняння (2.7).

Підставивши у рівняння (2.6) значення рівнянь (2.8), (2.9) отримаємо:

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_{298}^0 - T\Delta S_{298}^0 - \int_{298}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT + \int_{298}^T \Delta C_p dT = \Delta H_{298}^0 - T\Delta S_{298}^0 - \int_{298}^T \frac{dT}{T^2} \int_{298}^T \Delta C_p dT \quad (3.0)$$

останній член правої частини якої визначають по залежності $C_p = f(T)$.

Якщо прийняти, що $C_p = const = \alpha$, тоді рівняння (3.6) матиме вигляд:

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_{298}^0 - T\Delta S_{298}^0 - \alpha T M_0 \quad (3.1)$$

$$\text{де } M_0 = \ln \frac{T}{298,15} - 1 + \frac{298,15}{T} \quad (3.2)$$

Значення M_0 присутні в довідникових таблицях.

Проте, допускаючи, що $C_p = \alpha$, ми не маємо можливості використовувати ΔG_T^0 при високих температурах. У відповідності із цим запропонований ряд наближених рівнянь.

У випадку, коли $\alpha = \Delta G_T^0 = 0$, тоді рівняння (3.3) переходить у рівняння $\Delta G_T^0 = \Delta H_{298}^0 - T\Delta S_{298}^0$. Цей метод дає задовільні результати при вирішенні більшості практичних реакцій. Перевагою даного методу являється доступність значень ΔH_{298}^0 і ΔS_{298}^0 .

Метод Тьомкіна-Шварцмана. Якщо в рівняння (3.1) підставити значення $C_p = f(T)$ у вигляді степеневого рівняння $C_p = a + bT + c/T^2$, то для спрощення розрахунку варто користуватися рівнянням, запропоноване М. Н. Тьомкіним і Л. А. Шварцманом:

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_{298}^0 - T\Delta S_{298}^0 - T(M_0\Delta a + M_1\Delta b + M_2\Delta c + M_{-2}\Delta C) \quad (3.3)$$

В рівнянні (3.8) значення M_0 співпадає з розрахованим за рівнянням (3.4), а коефіцієнти M_0 , M_1 , M_2 і M_{-2} визначені певними рівняннями. Зручність застосування цього методу полягає в наявності розрахованих значень M_1 , M_2 і M_{-2} для різних температур.

Розрахунки показують, що при наявності в довідниках точних термодинамічних даних, будь-який із перерахованих вище методів дає точну відповідь. Тому вибір методу розрахунку ΔG_T^0 обумовлений наявністю в довідниках значень компонентів для даної реакції [37-39].

Розрахунок термодинамічних параметрів перевірявся за допомогою програмного комплексу Outotec HSC Chemistry v.9.5 р з використанням Reaction Equations Module [40].

2.7. Порівняльний аналіз існуючих технологій переробки фосфогіпсу

Сучасна промисловість використовує різноманітні підходи до переробки фосфогіпсу, які відрізняються за технологічною складністю, економічною ефективністю, екологічними характеристиками та номенклатурою одержуваних продуктів. Вибір конкретного способу залежить від складу сировини, виробничих потужностей підприємства та ринкового попиту на кінцеву продукцію [5,7].

Одним із найбільш розповсюджених методів є конверсія фосфогіпсу в сульфат амонію. Основною перевагою технології є отримання високоякісного азотного добрива, яке має стабільний попит на аграрному ринку. Крім того, утворений карбонат кальцію може бути реалізований як додатковий товарний

продукт. Разом із тим економічна ефективність процесу значною мірою залежить від вартості аміаку та карбонатних реагентів [13,34].

Метод одержання сірчаної кислоти та цементного клінкеру дозволяє практично повністю утилізувати фосфогіпс. Основною перевагою є виробництво двох товарних продуктів одночасно. Однак необхідність високотемпературного випалу призводить до значних енергетичних витрат та потребує складного технологічного обладнання [19,16].

Таблиця 2.3 – Порівняльна характеристика методів переробки фосфогіпсу

Метод	Основний продукт	Переваги	Недоліки
Конверсія у сульфат амонію	Сульфат амонію, CaCO ₃	Високий попит на добриво, відносно простий процес	Значні витрати реагентів
Процес Мюллера–Кюне	Сірчана кислота, цемент	Комплексне використання сировини	Високі енерговитрати
Виробництво будівельних матеріалів	Гіпс, ГКЛ, ГВЛ	Низька собівартість	Вимоги до очищення сировини
Одержання чистого CaSO ₄	Харчовий та технічний гіпс	Висока вартість продукції	Багатостадійність процесу
Екстракція РЗЕ	Оксиди РЗЕ	Висока прибутковість	Значні капітальні витрати
Біотехнологічна переробка	CaCO ₃ , РЗЕ, біопродукти	Екологічність	Повільність процесів

Виробництво будівельних матеріалів сьогодні вважається одним із найбільш доступних напрямків використання фосфогіпсу. Даний спосіб характеризується порівняно низькими капітальними вкладеннями та можливістю переробки великих обсягів відходів. Водночас якість кінцевої

продукції значною мірою залежить від ступеня очищення фосфогіпсу від домішок фосфору, фтору та органічних речовин [11,14,27,32].

РОЗДІЛ 3

КОМПЛЕКСНА ПЕРЕРОБКА ФОСФОГІПСУ

3.1. Концепція безвідходної технології

Концепція комплексної (безвідходної або маловідходної) переробки фосфогіпсу виходить із принципів циркулярної економіки та «зеленої хімії». Замість розгляду фосфогіпсу як відходу, що підлягає захороненню, ця концепція розглядає його як багатокomпонентну хімічну сировину, кожна складова якої має свій напрямок застосування.

Ієрархія цінностей компонентів фосфогіпсу визначає пріоритетність їх вилучення:

- рідкісноземельні елементи (найвища питома вартість: 890–8 900 грн/кг оксиду);
- сірчана кислота або сульфат амонію (середня вартість: 3,6–8,9 тис. грн/т);
- будівельні матеріали на основі CaSO_4 (вартість: 670–2 660 грн/т);
- мікродобрива (фосфор, фтор для агрохімії): кожний компонент є ресурсом.

Фундаментальні принципи безвідходної технології переробки фосфогіпсу:

Принцип системності передбачає розгляд переробки фосфогіпсу у нерозривному зв'язку із суміжними виробництвами: фосфорних добрив, цементним, хімічним та будівельним. Ефективне функціонування можливе лише в рамках індустріального симбіозу [7].

Принцип каскадного використання сировини означає послідовне виділення цінних компонентів від найцінніших до найдешевших з мінімізацією зворотних потоків і операцій.

Принцип мінімізації хімічних реагентів вимагає, по можливості, організації замкнених циклів для дорогих або екологічно небезпечних реагентів (HCl , NH_3 , екстрагентів тощо).

Принцип відповідності якості продукту ринковим вимогам: кожний одержуваний продукт повинен відповідати стандартам якості для свого цільового ринку. Критичним фактором успіху є географічна близькість фосфогіпсосховища до потенційних споживачів товарних продуктів і до джерел хімічних реагентів. Транспортні витрати можуть зробити економічно недоцільними навіть технологічно обґрунтовані рішення при дальності перевезення понад 200–300 км для масових продуктів.

3.2. Технологічна схема комплексної переробки

Запропонована технологічна схема комплексної переробки фосфогіпсу базується на принципі послідовного виділення цінних компонентів і складається з чотирьох основних блоків.

Блок I – підготовка сировини. Вихідний фосфогіпс піддають первинному промиванню водою ($\text{T:P} = 1:4$) при $50\text{--}60^\circ\text{C}$ протягом 20–30 хв. Це дозволяє видалити до 90% залишкової H_3PO_4 та більшість F^- . Промивні води надходять у виробництво добрив. Після промивання фосфогіпс зневоднюють на барабанному фільтрі до вологості 25–30%.

Блок II – виділення рідкісноземельних елементів. Промитий фосфогіпс оброблюють 8–12%-ним розчином HCl при pH 2,0–2,5 та температурі 60°C . Ступінь вилучення РЗЕ становить 70–85%. Кислий фільтрат надходить на рідинно-рідинну екстракцію органічним екстрагентом (D2ENPA в гасі). Після реекстракції та осадження одержують карбонати РЗЕ (загальний концентрат або розділені оксиди після додаткового фракціонування). Маточний розчин після екстракції повертається на промивання або направляється на нейтралізацію [12].

Залишок після кислотної обробки (збіднений за РЗЕ фосфогіпс) нейтралізують вапном до рН 6,5–7,5 і направляють у Блок III.

Блок III – конверсія у сульфат амонію та карбонат кальцію. Нейтралізований фосфогіпс реагує з карбонатом амонію в реакторах із мішалками при 35–40°C. Реакція описується рівнянням (2.1). Для рентабельного функціонування використовують рециркуляцію $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$: газову суміш $\text{NH}_3 + \text{CO}_2$ із маточника насичують у рідину для регенерації реагенту. Суспензія CaCO_3 відфільтровується, промивається і або продається як карбонат кальцію технічний, або направляється у цементне виробництво. Розчин $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ упарюється та кристалізується у випарних апаратах з примусовою циркуляцією. Кристали сульфату амонію центрифугуються, сушаться та затарюються у товарний продукт.

Блок IV – виробництво будівельних матеріалів. Частина фосфогіпсу (до 30% від загального потоку, що не конвертується у сульфат амонію) після нейтралізації направляється на виготовлення будівельних матеріалів. Обпал у барабанних печах при 150–175°C дає будівельний гіпс β -напівгідрат, із якого виготовляють гіпсові листи, штукатурні суміші або будівельний гіпс у мішках. Система водообороту передбачає максимальну рециркуляцію промивних вод. Промивні води Блоку I рециркулюють для розведення кислоти у Блоці II. Надлишок стічних вод проходить нейтралізацію та фільтрування перед скиданням (або поверненням у виробництво ЕФК) [11].

3.3. Екологічна оцінка запропонованої технології

Однією з головних переваг запропонованої технології комплексної переробки фосфогіпсу є суттєве зменшення негативного впливу на навколишнє середовище. На відміну від традиційного складування відходів у спеціальних накопичувачах, переробка фосфогіпсу дозволяє залучити значну частину техногенної сировини до повторного використання та зменшити площі земель, зайнятих під відвали [20, 22].

Накопичення фосфогіпсу у відвалах супроводжується низкою екологічних ризиків. До основних належать забруднення поверхневих та підземних вод розчинними сполуками фосфору, фтору та сульфатів, утворення пилу під час висихання поверхні відвалів, а також можливий вплив природних радіонуклідів, що містяться у вихідній сировині [8, 21, 24]. Унаслідок атмосферних опадів відбувається вимивання окремих компонентів фосфогіпсу, що може спричиняти локальне забруднення прилеглих територій.

Запропонована схема комплексної переробки передбачає максимальне використання компонентів фосфогіпсу як вторинної сировини. У процесі переробки сульфат кальцію вступає в реакцію з реагентами з утворенням сульфату амонію та карбонату кальцію, які є товарними продуктами. Завдяки цьому суттєво зменшується кількість відходів, що підлягають захороненню або довготривалому складуванню.

Важливою перевагою технології є можливість вилучення рідкісноземельних елементів. У звичайних умовах ці компоненти залишаються у відвалах і не використовуються, хоча мають значну економічну цінність. Їх вилучення не лише підвищує комплексність використання сировини, але й знижує потенційний екологічний ризик, пов'язаний із накопиченням металів у навколишньому середовищі [9, 18].

Додатковим позитивним фактором є скорочення потреби у видобутку природних ресурсів. Карбонат кальцію, отриманий під час переробки фосфогіпсу, може частково замінювати природний вапняк у різних галузях промисловості. Аналогічно сульфат амонію, вироблений із вторинної сировини, дозволяє зменшити навантаження на підприємства з виробництва мінеральних добрив.

Впровадження технології також сприяє зниженню обсягів викидів пилу в атмосферу. Під час тривалого зберігання фосфогіпсу на відкритих майданчиках дрібнодисперсні частинки можуть переноситися повітряними потоками на значні відстані. Переробка накопичених відходів дозволяє

поступово ліквідувати джерела пилового забруднення та покращити екологічний стан прилеглих територій [20].

З точки зору концепції сталого розвитку запропонована технологія відповідає принципам циркулярної економіки, відповідно до яких відходи одного виробництва повинні максимально залучатися до виробничих циклів як вторинна сировина. Такий підхід сприяє підвищенню ресурсоефективності промисловості та зменшенню антропогенного навантаження на довкілля [29].

Отже, екологічна оцінка свідчить про доцільність впровадження комплексної переробки фосфогіпсу. Реалізація запропонованої технології дозволяє скоротити обсяги накопичених відходів, зменшити ризики забруднення навколишнього середовища та забезпечити більш раціональне використання природних ресурсів.

3.4. Перспективи впровадження технології в Україні

В Україні проблема утилізації фосфогіпсу залишається актуальною через значні обсяги його накопичення на підприємствах хімічної промисловості. Протягом багатьох років основним способом поводження з цим видом відходів було складування у спеціальних накопичувачах, що призвело до формування значних техногенних родовищ фосфогіпсу [1].

Одним із найбільших джерел утворення фосфогіпсу в Україні є підприємства, що виробляють екстракційну фосфорну кислоту та фосфатні добрива. Незважаючи на скорочення обсягів виробництва у деяких регіонах, накопичені відвали залишаються значним потенційним джерелом вторинної сировини для хімічної, будівельної та аграрної галузей.

Впровадження технології комплексної переробки фосфогіпсу дозволить вирішити одночасно декілька важливих завдань. По-перше, зменшиться площа земель, зайнятих під відвали. По-друге, буде забезпечене отримання конкурентоспроможної продукції у вигляді сульфату амонію, карбонату

кальцію та концентрату рідкісноземельних елементів. По-третє, скоротяться витрати на утримання та екологічний моніторинг фосфогіпсосховищ.

Особливо актуальним є виробництво сульфату амонію, який широко використовується в сільському господарстві як азотне добриво. В умовах зростання потреб аграрного сектору попит на даний продукт залишається стабільно високим [10]. Крім того, наявність у складі добрива сірки підвищує його агрономічну цінність для багатьох культур.

Перспективним напрямком є також вилучення рідкісноземельних елементів. Сучасна світова економіка характеризується постійним зростанням попиту на неодим, церій, лантан та інші елементи, які використовуються у виробництві електроніки, магнітів, акумуляторів та обладнання для відновлюваної енергетики [18, 35]. У зв'язку з цим фосфогіпс може розглядатися не лише як відхід, а і як альтернативне джерело стратегічно важливої сировини.

З економічної точки зору впровадження комплексної переробки може бути вигідним завдяки одночасному отриманню декількох товарних продуктів. Це забезпечує диверсифікацію доходів підприємства та підвищує стійкість виробництва до коливань ринкової кон'юнктури.

Таким чином, Україна має значний потенціал для впровадження технологій комплексної переробки фосфогіпсу. Наявність значних запасів техногенної сировини, потреба у вирішенні екологічних проблем та зростаючий попит на продукти переробки створюють сприятливі передумови для розвитку даного напрямку вітчизняної промисловості [28].

3.5. Матеріальний баланс процесу

Матеріальний баланс комплексної переробки розраховано на 100 т/год фосфогіпсу (у перерахунку на суху масу) із типовим хімічним складом: $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – 88%, P_2O_5 – 1,0%, F – 0,6%, РЗЕ (у сумі) – 0,25%, H_2O (вільна) – 10,15%.

Таблиця 3.1 – Матеріальний баланс комплексної переробки фосфогіпсу (100 т/год, суха маса)

Потоки	Найменування	т/год
Вхід	Фосфогіпс (суха маса)	100,0
	Карбонат амонію (90%)	28,5
	Соляна кислота (10%)	15,2
	Вапно (СаО, 90%)	1,8
	Органічний екстрагент (рецирк.)	0,35
	Вода технічна	185,0
	Разом вхід	330,85
Вихід	Сульфат амонію (98%)	32,4
	Карбонат кальцію технічний (98%)	18,1
	Концентрат РЗЕ (оксиди, 95%)	0,22
	Будівельний гіпс β-напівгідрат	24,5
	Стічні води (нейтралізовані)	255,0
	Втрати та нев'яз	0,63
	Разом вихід	330,85

Ступінь конверсії CaSO_4 у сульфат амонію становить 50–55% (решта виходить у будівельний гіпс та CaCO_3). Вилучення РЗЕ у концентрат – 75–80%. Вихід будівельного гіпсу – 35% від вихідної маси фосфогіпсу у перерахунку на напівгідрат.

Стічні води після нейтралізації характеризуються: рН 7,5–8,5, вміст SO_4^{2-} 450–800 мг/дм³, NH_4^+ 30–60 мг/дм³, Ca^{2+} 200–350 мг/дм³, F^- 5–10 мг/дм³. Для доочищення до норм скидання використовується додаткова стадія осадження $\text{Ba}(\text{OH})_2$ для видалення сульфатів та іонообмінна обробка для видалення амонію, або вода рециркулює у виробничий цикл [16].

Тепловий баланс: реакція конверсії є слабо екзотермічною ($Q \approx 500$ кВт), процеси сушіння потребують теплоти: сушіння сульфату амонію – 3,2 МВт, обпал будівельного гіпсу – 4,8 МВт.

РОЗДІЛ 4

ТОВАРНІ ПРОДУКТИ ТА ЇХНЄ ЗАСТОСУВАННЯ

4.1. Характеристика одержуваних товарних продуктів

Комплексна переробка фосфогіпсу за розробленою схемою дозволяє одержати чотири основні товарні продукти, що охоплюють різні ринкові сегменти і мають стабільний попит.

Сульфат амонію кристалічний. Вимоги до якості регламентуються ДСТУ 2552-94 (або ГОСТ 9097). Основні показники товарного продукту: вміст $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ не менше 98,5%; вміст азоту $21,0 \pm 0,2\%$; рН 1%-го водного розчину 4,5–6,0; волога не більше 0,5%; розмір кристалів 0,5–2,5 мм. Забарвлення – від білого до сірувато-білого. Можливе гранулювання для підвищення споживчих властивостей (зменшення злежуваності, покращення сипкості).

Сфери застосування сульфату амонію: азотне добриво для культур, що позитивно реагують на сірку (ріпак, цукровий буряк, пшениця) і для кислих ґрунтів; регулятор рН у харчовій і хлібопекарській промисловості (E517); вогнезахисне просочення деревини; виробництво вискози та нейлону; реагент для сульфатного варіння целюлози [10].

Карбонат кальцію технічний. Характеристики продукту: CaCO_3 не менше 97%; MgCO_3 не більше 1,5%; фракція 95% < 75 мкм (або за домовленістю). Рівномірний розподіл часток за розміром є ключовою перевагою осажденного CaCO_3 порівняно із меленим природним. Застосовується у виробництві паперу (наповнювач і покривний пігмент), пластмас ПВХ, гуми; як флюс у металургії; для розкислення ґрунтів; у виробництві лаків і фарб.

Концентрат рідкісноземельних елементів. Склад (орієнтовний, залежить від вихідної сировини): Ce_2O_3 30–40%, La_2O_3 25–35%, Nd_2O_3 10–20%, Pr_6O_{11} 5–10%, Y_2O_3 2–5%, інші РЗЕ – решта. Чистота концентрату

(сумарний вміст РЗЕ-оксидів) – 90–95% після одностадійної екстракції; при двостадійному очищенні – до 99%. Продукт реалізується як змішаний концентрат РЗЕ або після поділу на індивідуальні оксиди, що суттєво підвищує його вартість. Застосування: виробництво постійних магнітів (Nd-Fe-B), каталізаторів крекінгу, полірувальних паст (CeO_2), люмінофорів, скла.

Будівельний гіпс β -напівгідрат. Марка не нижче Г-6 за ДСТУ Б В.2.7-82. Технічні показники: норма водотвердіння 0,5–0,7; початок тужавіння 4–8 хв; кінець тужавіння 10–20 хв; межа міцності при стиску через 2 год не менше 6 МПа; тонкість помелу – залишок на ситі 0,2 мм не більше 15%. Застосування: гіпсові листи, перегородкові панелі, скульптурний гіпс, ремонтні суміші [6].

Таблиця 4.1 – Порівняльна характеристика товарних продуктів

Продукт	Вихід, т/т гіпсу	Ціна, грн/т	Дохід, грн/т гіпсу
Сульфат амонію	0,324	5 328–7 992	1 727–2 589
Карбонат кальцію техн.	0,181	2 220–4 440	404–804
Концентрат РЗЕ	0,0022	666 000–1 332 000	1 465–2 930
Будівельний гіпс	0,245	1 332–2 442	329–599
Разом	–	–	3 925–6 922

4.2. Ринкові перспективи та економічна доцільність

Ринковий аналіз дозволяє оцінити реалістичність збуту одержуваних продуктів у довгостроковій перспективі. Попит на кожний із продуктів визначається різними драйверами та має різну цінову волатильність.

Ринок сульфату амонію стабільно зростає завдяки розширенню площ під ріпаком та цукровим буряком і попиту на сірковмісні добрива. Глобальне виробництво сягає 20 млн т/рік, з яких понад 50% є побічним продуктом різних хімічних процесів. Конкуренція висока, проте наявність сульфату амонію на місцевому ринку – пряма конкурентна перевага завдяки зменшенню логістичних витрат [17].

Ринок осажденного карбонату кальцію (РСС) є більш вузьким, але висококонкурентним за якістю. Основні споживачі – паперова та ПВХ-промисловість – пред'являють жорсткі вимоги до розподілу часток за розміром, чистоти та стабільності характеристик. Цінова надбавка за «осаджений» порівняно з «меленим» природним CaCO_3 становить 30–60%. Для входу на цей ринок необхідна сертифікація та встановлення довгострокових контрактів.

Ринок рідкісноземельних елементів є стратегічним і характеризується значною волатильністю цін. Ціна Nd_2O_3 коливалася від 30 до 11,1 тис. грн/кг протягом 2010–2024 рр. Попит стрімко зростає через виробництво електромобілів (постійні магнітні двигуни) і відновлювальної енергетики (вітрогенератори). Питання концентрації видобутку РЗЕ у Китаї (понад 60% світового виробництва) робить диверсифікацію джерел стратегічним пріоритетом ЄС та США. Фосфогіпс як «вторинне» джерело РЗЕ має потенціал стати значущим постачальником.

Ринок будівельного гіпсу в Україні та Євросоюзі є стабільним з помірним зростанням. Будівельний гіпс із фосфогіпсу здатен конкурувати з природним при умові підтвердженої якості та радіаційного сертифікату.

Спрощений техніко-економічний аналіз для заводу потужністю 1 млн т/рік фосфогіпсу:

Таблиця 4.2 – Оціночний техніко-економічний аналіз (1 млн т/рік фосфогіпсу)

Показник	Значення
Капітальні витрати (CAPEX)	5,33–7,10 млрд грн
Операційні витрати (OPEX)	3,11–4,00 млрд грн/рік
Виручка від реалізації продуктів	3,91–6,93 млрд грн/рік
Додатковий дохід (плата за утилізацію)	222–666 млн грн/рік
ЕВІТДА (оціночна)	1,02–3,55 млрд грн/рік
Простий термін окупності	3–7 років

Показник	Значення
IRR (внутрішня норма прибутку)	15–30%

Найкритичнішими факторами ризику є: волатильність цін на РЗЕ, вартість аміаку і CO_2 (для конверсії у сульфат амонію), потреба у масштабному стартовому фінансуванні, необхідність регуляторного схвалення щодо радіаційних показників продуктів і стічних вод.

Синергетичний ефект від розміщення комплексу переробки безпосередньо поряд із заводом ЕФК є суттєвим: можливе використання сірчаної кислоти заводу для кислотної обробки, аміаку – для конверсії, а товарна кислота і скраплений аміак є доступними реагентами в цих підприємствах [18].

Міжнародний досвід підтверджує реалістичність комплексної переробки фосфогіпсу: у Польщі (завод Fosfory Gdansk) реалізовано виробництво будівельного гіпсу та сірчаної кислоти; у Тунісі (ICF Group) – масштабне виробництво сульфату амонію; у США (Mosaic Company) – дослідна установка для вилучення РЗЕ; у Китаї (Guizhou Phosphate Chemical) – виробництво нейтралізованого фосфогіпсу для будівельної галузі обсягом понад 10 млн т/рік.

Таким чином, комплексна переробка фосфогіпсу є технологічно обґрунтованим і потенційно рентабельним напрямком для підприємств хімічної промисловості, що потребує системного підходу, великотоннажних потужностей і ефективного логістичного рішення.

4.3. Експериментальне дослідження

Для розрахунку енергії Гіббса реакції використовують формулу:

$$\Delta G^\circ = \sum \nu \Delta G_f^\circ(\text{продукти}) - \sum \nu \Delta G_f^\circ(\text{реагенти}) \quad (4.3)$$

де ΔG_f° — стандартна енергія Гіббса утворення речовини (кДж/моль).

Реакція дегідратації гіпсу



Опис реакції. Дегідратація є процесом термічного видалення кристалізаційної води з дигідрату сульфату кальцію. При нагріванні фосфогіпсу спочатку утворюється напівгідрат, а при подальшому підвищенні температури — безводний сульфат кальцію (ангідрит). Реакція є ендотермічною та потребує підведення теплоти. Розраховане значення $\Delta G^\circ \approx +18$ кДж/моль за 298 К свідчить, що за стандартних умов процес не є самодовільним і відбувається лише при нагріванні.

Таблиця 4.3 – Стандартні значення ΔG_f° (298 К):

Речовина	ΔG_f° , кДж/моль
$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	-1797
CaSO_4	-1321
$\text{H}_2\text{O}(г)$	-229

$$\Delta G^\circ = [(-1321) + 2(-229)] - (-1797)$$

$$\Delta G^\circ = -1779 + 1797$$

$$\Delta G^\circ \approx +18 \text{ кДж/моль}$$

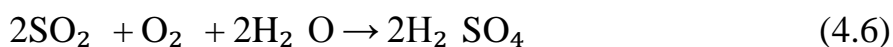
Відновлення сульфату кальцію вуглецем



(4.5)

Опис реакції. Реакція відновного випалу є основною стадією термохімічної переробки фосфогіпсу. Вуглець виступає відновником, унаслідок чого сульфат кальцію перетворюється на оксид кальцію з одночасним утворенням діоксиду сірки та оксиду Карбону(II). За стандартних умов $\Delta G^\circ \approx +280$ кДж/моль, тому реакція термодинамічно не вигідна при кімнатній температурі. При температурах понад 850 °С значення ΔG стає від'ємним, що забезпечує перебіг процесу в напрямку утворення продуктів.

Одержання сірчаної кислоти



Опис реакції. Діоксид сірки, що утворюється на стадії відновного випалу, окиснюється киснем повітря з подальшим утворенням сірчаної

кислоти. Реакція є екзотермічною та супроводжується зменшенням об'єму газової фази. За низьких температур (до 400 °С) рівновага зміщена в бік утворення H_2SO_4 , тоді як за вищих температур кислота стає термодинамічно нестійкою і може розкладатися. Саме тому процес одержання сірчаної кислоти доцільно проводити після охолодження газової суміші.

Таблиця 4.4 – Стандартні значення

Речовина	ΔG_f° , кДж/моль
CaSO_4	-1321
C	0
CaO	-604
SO_2	-300
CO	-137

$$\Delta G^\circ = [(-604) + (-300) + (-137)] - [(-1321) + 0]$$

$$\Delta G^\circ = -1041 + 1321$$

$$\Delta G^\circ \approx +280 \text{ кДж/моль}$$

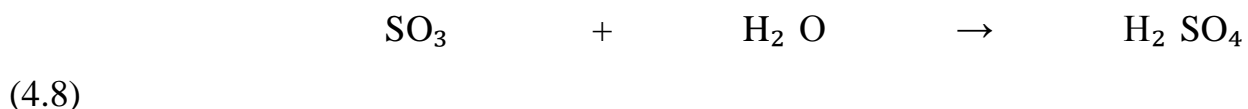
При 25 °С реакція самодовільно не проходить. За високих температур ΔG стає від'ємною.

Окиснення діоксиду сірки



Опис реакції. Діоксид сірки, що утворюється під час відновного випалу фосфогіпсу, окиснюється киснем повітря до триоксиду сірки. Реакція є оборотною та екзотермічною ($\Delta H^\circ = -198$ кДж/моль). Для досягнення високого ступеня перетворення процес проводять у присутності каталізатора V_2O_5 при температурі 400–450 °С. Зниження температури сприяє зміщенню рівноваги в бік утворення SO_3 , однак надто низькі температури зменшують швидкість реакції.

Утворений триоксид сірки далі взаємодіє з водою:



Таким чином, окиснення діоксиду сірки є ключовою стадією виробництва сірчаної кислоти з газів, отриманих при термічній переробці

фосфогіпсу. Реакція має важливе промислове значення, оскільки забезпечує одержання одного з найважливіших продуктів хімічної промисловості — сірчаної кислоти.

Таблиця 4.5 – Стандартні значення

Речовина	ΔG_f° , кДж/моль
SO ₂	-300
H ₂ O(p)	-237
H ₂ SO ₄ (p)	-744
O ₂	0

$$\Delta G^\circ = 2(-744) - [2(-300) + 2(-237)]$$

$$\Delta G^\circ = -1488 - (-1074)$$

$$\Delta G^\circ \approx -414 \text{ кДж}$$

Таблиця 4.6 – Результати дослідження

Реакція	ΔG_f° , кДж
$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	+18
$\text{CaSO}_4 + \text{C} \rightarrow \text{CaO} + \text{SO}_2 + \text{CO}$	+280
$2\text{SO}_2 + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}_2\text{SO}_4$	-414

$\Delta G < 0$ — реакція термодинамічно можлива.

$\Delta G > 0$ — реакція за стандартних умов не відбувається самодовільно.

Найбільш вигідною є третя реакція утворення сульфатної кислоти, оскільки має значне від'ємне значення енергії Гіббса.

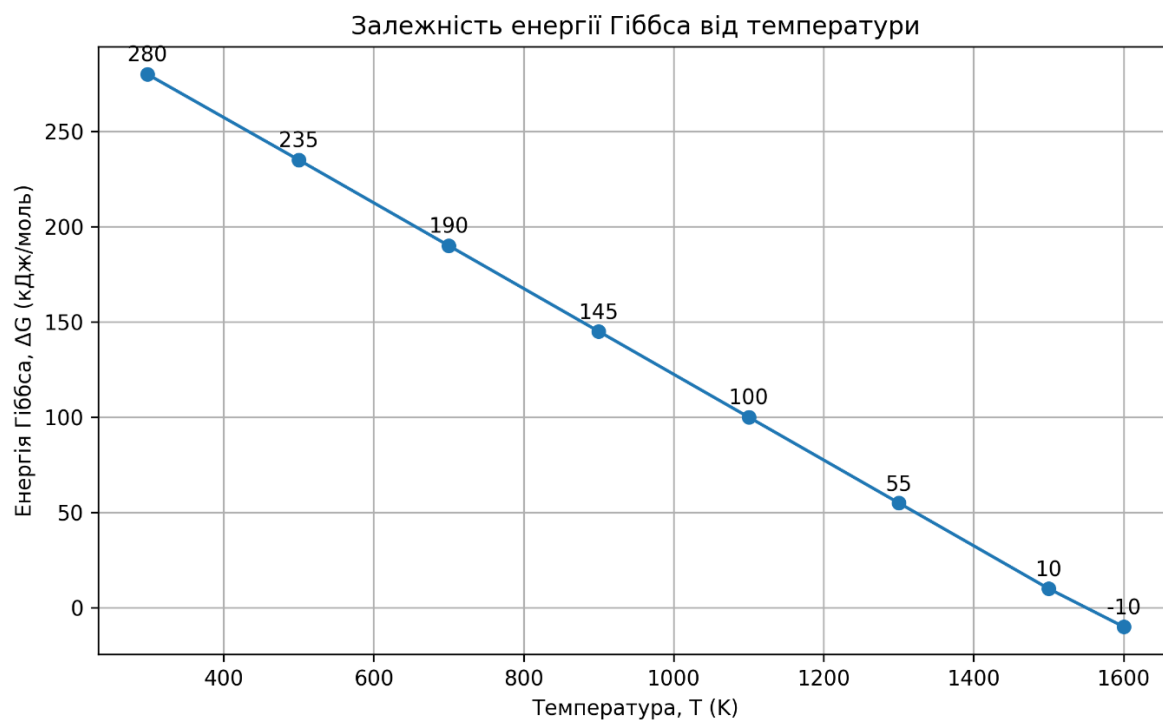


Рис.1 – Графік залежності енергії Гіббса від температури

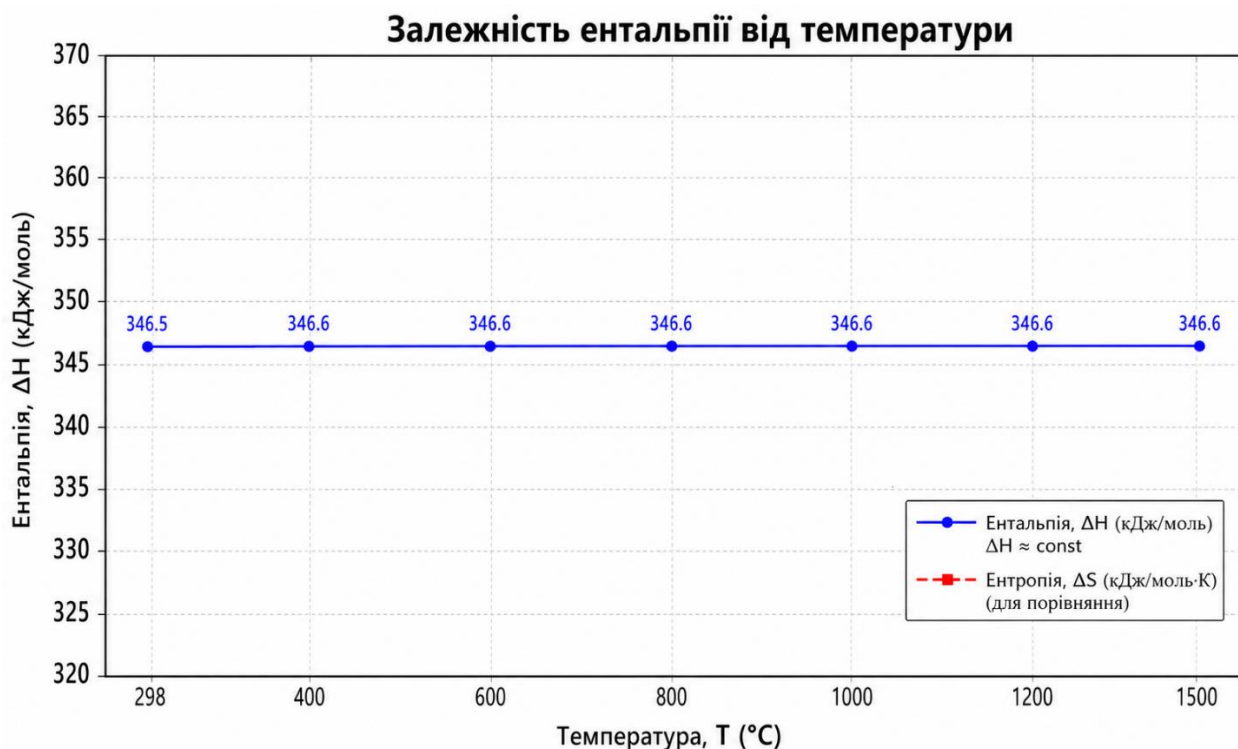


Рис.2 – Графік залежності ентальпії від температури

Ентальпія реакції додатна ($\Delta H > 0$), отже реакція ендотермічна.

Ентропія додатна ($\Delta S > 0$), тому зі зростанням температури безлад системи збільшується.

Енергія Гіббса зменшується лінійно із підвищенням температури.

При температурі близько 1540 К (≈ 1267 °C) $\Delta G=0$, після чого реакція стає термодинамічно можливою.

4.4. Аналіз ринку продукції, отриманої з фосфогіпсу

Ефективність технології комплексної переробки фосфогіпсу значною мірою визначається попитом на кінцеві продукти та можливістю їх реалізації на внутрішньому і зовнішньому ринках. Запропонована технологія дозволяє одержувати декілька видів товарної продукції, серед яких найбільше значення мають сульфат амонію, карбонат кальцію та концентрат рідкісноземельних елементів. Наявність декількох напрямків реалізації продукції забезпечує підвищення економічної стійкості виробництва та зменшує ризики, пов'язані з коливанням цін на окремі види продукції.

Сульфат амонію належить до широко використовуваних азотних добрив. Його застосування особливо ефективно для культур, які потребують значної кількості сірки, зокрема ріпаку, соняшнику, пшениці та цукрового буряку [10]. Завдяки високому вмісту азоту та сірки даний продукт користується стабільним попитом у сільському господарстві. В умовах інтенсивного розвитку аграрного сектору України потреба у сірковмісних добривах залишається високою, що створює сприятливі умови для реалізації сульфату амонію на внутрішньому ринку.

Крім аграрної галузі, сульфат амонію використовується у виробництві вогнезахисних матеріалів, текстильній промисловості, харчовому виробництві та деяких технологічних процесах хімічної промисловості [12]. Це додатково розширює можливості його збуту та підвищує комерційну привабливість продукції.

Другим важливим продуктом є карбонат кальцію. Осаджений карбонат кальцію широко використовується як наповнювач у виробництві паперу, пластмас, гумотехнічних виробів, лакофарбових матеріалів та будівельної продукції [14, 32]. На відміну від природного меленого вапняку, осаджений

карбонат кальцію характеризується більш рівномірним гранулометричним складом і високою чистотою, що підвищує його ринкову вартість.

Розвиток будівельної галузі та виробництва полімерних матеріалів сприяє постійному зростанню попиту на карбонат кальцію. Особливо перспективним є використання продукту як заміника природної сировини, що відповідає сучасним тенденціям ресурсозбереження та сталого розвитку.

Найбільш перспективним з економічної точки зору продуктом є концентрат рідкісноземельних елементів. Незважаючи на порівняно невеликі концентрації цих компонентів у фосфогіпсі, їхня висока ринкова вартість забезпечує значний економічний потенціал переробки [9, 18].

Рідкісноземельні елементи широко використовуються у виробництві постійних магнітів, акумуляторів, комп'ютерної техніки, телекомунікаційного обладнання, електромобілів та установок відновлюваної енергетики [31, 35]. Зростання світового попиту на високотехнологічну продукцію сприяє підвищенню попиту на рідкісноземельну сировину. За оцінками міжнародних аналітичних організацій, у найближчі десятиліття споживання окремих рідкісноземельних елементів буде постійно зростати.

Таким чином, усі продукти, отримані в результаті комплексної переробки фосфогіпсу, мають сформовані ринки збуту та можуть бути реалізовані у різних галузях економіки. Це підтверджує перспективність запропонованої технології та її здатність забезпечувати стабільний економічний результат.

4.5. Оцінка економічної ефективності комплексної переробки фосфогіпсу

Економічна ефективність є одним із ключових критеріїв оцінки доцільності впровадження будь-якої технології переробки промислових відходів. На відміну від традиційного складування фосфогіпсу, комплексна переробка дозволяє перетворити відходи на джерело отримання цінної товарної продукції та створити додаткові економічні вигоди для підприємства.

Основною особливістю запропонованої технології є багатопродуктовий характер виробництва. У результаті переробки фосфогіпсу одночасно отримуються сульфат амонію, карбонат кальцію та концентрат рідкісноземельних елементів. Такий підхід дозволяє максимально використовувати ресурсний потенціал сировини та підвищити загальну рентабельність процесу.

Важливим фактором економічної ефективності є низька вартість вихідної сировини. У більшості випадків фосфогіпс розглядається як відхід виробництва, що потребує витрат на зберігання та екологічний контроль. Використання накопичених відвалів як джерела сировини дозволяє знизити витрати на її придбання та одночасно вирішувати проблему утилізації відходів [1, 20].

Додатковий економічний ефект досягається за рахунок скорочення площ, зайнятих під фосфогіпсосховища. Зменшення обсягів накопичених відходів сприяє зниженню витрат на обслуговування відвалів, моніторинг стану навколишнього середовища та виконання природоохоронних заходів. У довгостроковій перспективі це може забезпечити суттєву економію фінансових ресурсів підприємства.

Особливе значення має виробництво концентрату рідкісноземельних елементів. Незважаючи на відносно невеликий вихід продукту, його висока ринкова вартість може забезпечувати значну частину загального прибутку підприємства [18, 35]. Саме тому вилучення рідкісноземельних елементів часто розглядається як один із головних факторів підвищення економічної привабливості комплексної переробки фосфогіпсу.

Важливою перевагою технології є також можливість диверсифікації джерел доходу. Навіть за умови тимчасового зниження попиту на один із продуктів реалізація інших товарних продуктів дозволяє підтримувати стабільність виробництва та зменшувати фінансові ризики.

З економічної точки зору важливим є також екологічний ефект від впровадження технології. Сучасні підходи до оцінки ефективності

інвестиційних проєктів враховують не лише прямий прибуток від реалізації продукції, але й скорочення екологічних збитків. Зменшення обсягів відходів, скорочення ризику забруднення водних ресурсів та зниження пилового навантаження можуть розглядатися як додаткові переваги проєкту [20, 29].

З урахуванням сучасних тенденцій розвитку циркулярної економіки та підвищення вимог до екологічної безпеки впровадження комплексної переробки фосфогіпсу є перспективним напрямком розвитку хімічної промисловості. Отримання декількох видів конкурентоспроможної продукції, зменшення екологічних ризиків та ефективне використання техногенних ресурсів створюють передумови для високої економічної ефективності запропонованої технології.

Отже, комплексна переробка фосфогіпсу дозволяє не лише вирішити проблему накопичення промислових відходів, але й забезпечити отримання цінної товарної продукції, що робить її економічно та екологічно доцільною для впровадження в промислових масштабах.

4.6. Перспективні напрями використання продуктів переробки фосфогіпсу

У сучасних умовах розвитку промисловості та впровадження принципів циркулярної економіки особливого значення набуває питання раціонального використання техногенних ресурсів. Фосфогіпс, який тривалий час розглядався виключно як відхід виробництва фосфорної кислоти, сьогодні дедалі частіше виступає цінною вторинною сировиною для одержання широкого спектра продукції. Розвиток технологій комплексної переробки дозволяє не лише зменшити негативний вплив накопичених відвалів на навколишнє середовище, але й створити додаткові джерела економічної вигоди за рахунок виробництва конкурентоспроможної продукції [7, 21, 29].

Одним із найбільш поширених напрямків використання продуктів переробки фосфогіпсу є виробництво будівельних матеріалів. Після відповідного очищення та підготовки фосфогіпс може застосовуватися для

одержання будівельного гіпсу, сухих будівельних сумішей, гіпсокартонних листів та інших виробів на основі сульфату кальцію [11, 14, 27]. Враховуючи постійний попит на будівельну продукцію, цей напрямок є одним із найбільш перспективних для промислового впровадження.

Особливий інтерес становить виробництво гіпсових в'язучих матеріалів. Використання очищеного фосфогіпсу дозволяє частково або повністю замінити природний гіпсовий камінь, що сприяє збереженню природних ресурсів та зниженню собівартості продукції [11, 32]. Крім того, сучасні технології забезпечують отримання матеріалів із характеристиками, які відповідають вимогам будівельних стандартів.

Іншим важливим напрямком є використання продуктів переробки фосфогіпсу у цементній промисловості. Відомо, що сульфат кальцію використовується як регулятор швидкості твердіння цементу. У багатьох країнах світу очищений фосфогіпс уже тривалий час застосовується як альтернатива природному гіпсу при виробництві цементу [4, 27]. Такий підхід дозволяє не лише утилізувати значні обсяги відходів, але й зменшити витрати на видобування природної сировини.

Перспективним напрямком є також виробництво кальційсульфатних волокон і так званих кальційсульфатних вусиків (calcium sulfate whiskers). Дані матеріали характеризуються високою міцністю, термостійкістю та стабільністю властивостей. Вони можуть використовуватися як армувальні добавки у полімерних композиційних матеріалах, будівельних сумішах та спеціальних видах кераміки [33]. Зростання попиту на сучасні композиційні матеріали створює додаткові можливості для використання продуктів переробки фосфогіпсу у високотехнологічних галузях промисловості.

Важливим напрямком є застосування карбонату кальцію, отриманого в результаті конверсії фосфогіпсу. Осаджений карбонат кальцію широко використовується у виробництві паперу, пластмас, гумотехнічних виробів, фарб та лаків. Завдяки високій чистоті та контрольованим характеристикам

такий продукт часто має більшу ринкову цінність порівняно з природними аналогами [14, 32].

У сільському господарстві перспективним напрямком є використання продуктів переробки фосфогіпсу як добрив і меліорантів. Найбільше значення має сульфат амонію, який є ефективним азотно-сірчаным добривом. Його застосування сприяє підвищенню врожайності багатьох сільськогосподарських культур та покращує якість ґрунтів [10, 17]. Особливо важливим є той факт, що дефіцит сірки у ґрунтах стає все більш актуальною проблемою для аграрного сектору України.

Крім сульфату амонію, окремі продукти переробки фосфогіпсу можуть використовуватися для хімічної меліорації засолених та солонцюватих ґрунтів. Кальцієві сполуки сприяють покращенню структури ґрунту, підвищенню його водопроникності та створенню сприятливих умов для розвитку рослин [17]. Такий напрямок особливо актуальний для регіонів із недостатнім природним зволоженням.

Останніми роками значна увага приділяється вилученню рідкісноземельних елементів із фосфогіпсу. Світовий попит на неодим, празеодим, церій, лантан та інші рідкісноземельні елементи постійно зростає у зв'язку з розвитком електронної промисловості, виробництва електромобілів, вітроенергетики та інших високотехнологічних галузей [9, 18, 31, 35]. У зв'язку з цим фосфогіпс розглядається як перспективне альтернативне джерело стратегічно важливої сировини.

Особливу актуальність даний напрямок набуває в умовах необхідності диверсифікації світових поставок рідкісноземельних металів. Використання техногенних відходів як джерела цінних компонентів дозволяє зменшити залежність від традиційних родовищ та забезпечити більш стале використання мінеральних ресурсів [25, 26, 35].

Перспективним напрямком також є використання продуктів переробки фосфогіпсу в дорожньому будівництві. У ряді країн очищений фосфогіпс використовується для стабілізації ґрунтів, виготовлення дорожніх основ та

інших інженерних конструкцій [29, 30]. Перевагою такого підходу є можливість утилізації значних обсягів матеріалу при відносно невисоких витратах.

Окремі наукові дослідження пов'язані з використанням продуктів переробки фосфогіпсу для створення нових функціональних матеріалів. Серед перспективних напрямків можна виділити одержання сорбентів для очищення води, компонентів для виробництва спеціальної кераміки, матеріалів для адитивних технологій та інших інноваційних продуктів [15, 32, 33].

Сучасні тенденції розвитку світової промисловості свідчать про поступовий перехід від традиційного складування фосфогіпсу до його максимально повної переробки. Такий підхід відповідає принципам циркулярної економіки та сприяє підвищенню ресурсоефективності виробництва. Для України впровадження подібних технологій може стати важливим фактором розвитку хімічної промисловості, зменшення екологічного навантаження та створення нових джерел економічного зростання [1, 20, 28].

Таким чином, продукти переробки фосфогіпсу мають широкий спектр можливих напрямків використання. Найбільш перспективними серед них є виробництво будівельних матеріалів, добрив, карбонату кальцію, вилучення рідкісноземельних елементів та застосування у дорожньому будівництві. Подальший розвиток відповідних технологій сприятиме більш повному використанню ресурсного потенціалу фосфогіпсу та підвищенню ефективності функціонування промислових підприємств.

4.7. Контроль якості продуктів комплексної переробки фосфогіпсу

Якість продукції, отриманої в результаті комплексної переробки фосфогіпсу, є одним із визначальних факторів ефективності запропонованої технології. Відповідність готових продуктів вимогам нормативної документації безпосередньо впливає на можливість їх подальшої реалізації та

використання в промисловості, сільському господарстві та будівництві. Тому під час розроблення технологічної схеми необхідно передбачати систему контролю якості на всіх етапах виробництва.

Особлива увага приділяється контролю якості сульфату амонію, який є одним із основних продуктів переробки фосфогіпсу. Відповідно до вимог ДСТУ 2552-94 основними показниками якості є масова частка азоту, вміст вологи, гранулометричний склад та концентрація сторонніх домішок [10]. Підвищений вміст нерозчинних домішок може негативно впливати на ефективність використання добрива та ускладнювати його внесення в ґрунт.

Для визначення вмісту азоту використовуються титриметричні та спектрофотометричні методи аналізу. Вміст вологи контролюється шляхом висушування зразків до сталої маси. Окремо визначається розчинність продукту у воді, оскільки цей показник впливає на швидкість засвоєння поживних елементів рослинами [10].

Не менш важливим є контроль якості карбонату кальцію. Залежно від напрямку використання оцінюють масову частку основної речовини, гранулометричний склад, білизну та наявність домішок важких металів. Для продукції, що використовується як наповнювач у полімерній та паперовій промисловості, особливе значення має рівномірність розміру частинок і ступінь дисперсності [32].

Визначення вмісту кальцію проводиться переважно комплексонометричними методами або за допомогою інструментальних методів аналізу. Також контролюється залишковий вміст сульфатів, фосфатів і фторидів, які можуть потрапляти до продукту з вихідного фосфогіпсу. Надмірна кількість цих домішок може погіршувати якість готової продукції та обмежувати сфери її застосування [14].

Особливі вимоги висуваються до концентрату рідкісноземельних елементів. Оскільки даний продукт є проміжною сировиною для подальшого розділення та очищення окремих металів, визначальне значення мають ступінь вилучення рідкісноземельних елементів і вміст супутніх домішок [9, 25]. Для

аналізу складу концентратів найчастіше використовуються методи рентгенофлуоресцентного аналізу, атомно-емісійної спектрометрії та мас-спектрометрії.

Важливим аспектом контролю є визначення вмісту природних радіонуклідів. Оскільки частина урану, торію та радію переходить у фосфогіпс під час виробництва фосфорної кислоти, необхідно контролювати їх концентрацію як у вихідній сировині, так і в продуктах переробки [8]. Особливо це стосується матеріалів, які планується використовувати у будівництві.

Для оцінювання радіаційної безпеки застосовуються гамма-спектрометричні методи дослідження. Отримані результати порівнюються з нормативними значеннями, встановленими чинним законодавством. Такий контроль дозволяє гарантувати безпечність продукції для споживачів та навколишнього середовища.

Крім контролю кінцевих продуктів, важливим є контроль технологічного процесу. Регулярне визначення кислотності середовища, температури реакційної суміші, концентрації реагентів та швидкості перебігу процесів дозволяє забезпечити стабільність виробництва та підтримувати необхідну якість продукції [12, 16].

Особливе значення має контроль залишкових відходів, що утворюються після вилучення цінних компонентів. Оцінювання їх складу дозволяє визначити можливість подальшого використання або необхідність додаткової обробки. У багатьох випадках залишкова маса може бути використана для виробництва будівельних матеріалів або як компонент інших технологічних процесів [27, 29].

Таким чином, система контролю якості є невід'ємною складовою комплексної переробки фосфогіпсу. Вона забезпечує відповідність продукції нормативним вимогам, підвищує конкурентоспроможність виробництва та сприяє безпечному використанню отриманих продуктів у різних галузях промисловості.

ВИСНОВКИ

У роботі узагальнено та систематизовано літературні дані щодо хімічного складу, фізичних властивостей і особливостей утворення фосфогіпсу. Встановлено, що фосфогіпс є великотоннажним відходом виробництва екстракційної фосфорної кислоти, який містить не лише сульфат кальцію, а й домішки фосфатів, фторидів, важких металів та рідкісноземельних елементів, що визначає перспективність його подальшої переробки.

Проведено аналіз сучасних технологічних методів переробки фосфогіпсу та систематизовано основні напрями його використання. Показано, що найбільш перспективними є технології одержання сульфату амонію, карбонату кальцію, очищеного сульфату кальцію, будівельних матеріалів, а також вилучення рідкісноземельних елементів.

На основі проведеного аналізу автором запропоновано концепцію комплексної безвідходної технологічної схеми переробки фосфогіпсу, яка передбачає послідовне вилучення рідкісноземельних елементів, конверсію фосфогіпсу в сульфат амонію та карбонат кальцію, а також використання залишкової частини сировини для виробництва будівельного гіпсу. Для

запропонованої схеми виконано матеріально-балансові розрахунки та визначено вихід основних товарних продуктів.

Проведено характеристику товарних продуктів комплексної переробки фосфогіпсу та оцінено перспективи їх практичного використання. Встановлено, що одержувані продукти можуть застосовуватися в аграрній, будівельній та хімічній галузях, а їх виробництво сприяє підвищенню рівня утилізації відходів і зменшенню негативного впливу на навколишнє середовище.

Власним доробком роботи є систематизація сучасних технологічних підходів до комплексної переробки фосфогіпсу, розроблення комплексної технологічної схеми його безвідходної переробки та виконання матеріально-балансових розрахунків для оцінки виходу товарних продуктів.

Таким чином, поставлену мету роботи досягнуто. Отримані результати підтверджують доцільність комплексної переробки фосфогіпсу як ефективного напрямку реалізації принципів циркулярної економіки та «зеленої хімії», що дозволяє одночасно вирішувати екологічні проблеми накопичення відходів і отримувати цінну вторинну сировину.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Власюк С.А. Утилізація фосфогіпсу в Україні: проблеми та перспективи / С.А. Власюк, Т.В. Мальований // Хімічна промисловість України. – 2021. – № 4. – С. 18–26.
4. Norm EN 196-2:2013. Methods of testing cement – Part 2: Chemical analysis of cement. European Committee for Standardization. – Brussels, 2013.
5. Tayibi H. Environmental impact and management of phosphogypsum / H. Tayibi, M. Choura, F.A. López [et al.] // Journal of Environmental Management. – 2009. – Vol. 90. – P. 2377–2386.
6. Koopman C. Recovery of phosphate from phosphogypsum and the use of the resulting gypsum in cement industry / C. Koopman // Fertilizer Research. – 1993. – Vol. 35. – P. 57–68.
7. Cuadri A.A. Phosphogypsum as a by-product in the fertilizer industry / A.A. Cuadri, F. Navarro, D. García-Morales // Chemical Engineering Journal. – 2021. – Vol. 411. – P. 128426.
8. Papastefanou C. Radioactivity and radiological hazard from phosphogypsum / C. Papastefanou, S. Stoulos, A. Ioannidou // Journal of Environmental Radioactivity. – 2006. – Vol. 89. – P. 188–198.
9. Minh D.P. Recovery of rare earth elements from phosphogypsum: A review of current technologies / D.P. Minh, N.D. Tran // Hydrometallurgy. – 2020. – Vol. 192. – P. 105262.
10. ДСТУ 2552-94. Сульфат амонію. Технічні умови. – К.: Держстандарт України, 1994. – 12 с.
11. ДСТУ Б В.2.7-82:2010. Будівельні матеріали. Вяжучі гіпсові. Технічні умови. – К.: Мінрегіонбуд України, 2010. – 19 с.
12. Hignett T.P. Fertilizer Manual / T.P. Hignett (ed.). – Dordrecht: Springer, 1985. – 692 p.
13. Mulopo J. Continuous pilot scale assessment of the conversion of industrial gypsum waste to ammonium sulphate / J. Mulopo // Journal of Chemical Technology and Biotechnology. – 2015. – Vol. 90. – P. 1548–1554.

14. Парфенюк А.С. Технологія переробки фосфогіпсу з одержанням будівельних матеріалів / А.С. Парфенюк, В.І. Лукін // Вісник НТУ «ХПІ». – 2020. – № 5. – С. 67–74.
15. El-Didamony H. Treatment of phosphogypsum waste produced from phosphate ore processing / H. El-Didamony, A.A. Amer, H.A. Ela Ziz // Journal of Hazardous Materials. – 2012. – Vol. 244–245. – P. 596–602.
16. Becker P. Phosphates and Phosphoric Acid: Raw Materials, Technology, and Economics of the Wet Process / P. Becker. – New York: Marcel Dekker, 1989. – 760 p.
17. Vochozka M. Phosphogypsum in Agriculture / M. Vochozka, Z. Vrbka, J. Straková // Sustainability. – 2019. – Vol. 11. – 5482 p.
18. Bandura L. Multidimensional Evaluation of Phosphogypsum as Raw Material for Rare Earth Elements Recovery / L. Bandura, R. Panek // Minerals. – 2022. – Vol. 12(6). – P. 701.
19. Кривень В.А. Термохімічний метод переробки фосфогіпсу / В.А. Кривень, О.Б. Романюк // Науково-технічний журнал «Хімічна технологія». – 2022. – № 2. – С. 34–41.
20. Сотніков В.С. Екологічна безпека поводження з фосфогіпсом / В.С. Сотніков, Н.Ю. Бабченко // Екологічна безпека. – 2023. – № 1 (35). – С. 58–64.
21. Tayibi H., Choura M., López F.A., Alguacil F.J., López-Delgado A. Environmental impact and management of phosphogypsum // Journal of Environmental Management. – 2009. – Vol. 90, № 8. – P. 2377–2386.
22. Rutherford P.M., Dudas M.J., Samek R.A. Environmental impacts of phosphogypsum // Science of the Total Environment. – 1994. – Vol. 149. – P. 1–38.
23. Al-Hwaiti M., Ranville J.F., Ross P.E. Bioavailability and mobility of trace metals in phosphogypsum from Aqaba and Eshidiya, Jordan // Chemosphere. – 2010. – Vol. 80, № 11. – P. 1349–1357.
24. Pérez-López R., Nieto J.M., López-Coto I. Characterization and environmental management of phosphogypsum // Environmental Geology. – 2007. – Vol. 53. – P. 1327–1334.

25. Walawalkar M., Nichol C.K., Azimi G. Process development for rare earth element recovery from phosphogypsum // *Hydrometallurgy*. – 2016. – Vol. 166. – P. 195–204.
26. Liang X., Zhuang W., Li J. Recovery of rare earth elements from phosphogypsum by acid leaching and solvent extraction // *Minerals Engineering*. – 2017. – Vol. 111. – P. 105–113.
27. Singh M. Treating waste phosphogypsum for cement and plaster manufacture // *Cement and Concrete Research*. – 2002. – Vol. 32, № 7. – P. 1033–1038.
28. European Commission. Best Available Techniques (BAT) Reference Document for the Production of Large Volume Inorganic Chemicals – Ammonia, Acids and Fertilisers. – Luxembourg: Publications Office of the European Union, 2017. – 958 p.
29. International Fertilizer Association (IFA). Phosphogypsum Management and Utilization. – Paris: IFA, 2021. – 124 p.
30. U.S. Environmental Protection Agency (EPA). Phosphogypsum: Risk Assessment and Management Recommendations. – Washington, DC: EPA, 2020. – 156 p.
31. Habashi F. Extractive Metallurgy of Rare Earths from Secondary Resources // *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*. – 2013. – Vol. 34, № 4. – P. 239–251.
32. Santos A.J., Mello C.C., Holanda J.N.F. Recycling of phosphogypsum in the construction industry: A review // *Construction and Building Materials*. – 2019. – Vol. 210. – P. 114–125.
33. Yang J., Liu W., Zhang L., Xiao B. Preparation of calcium sulfate whiskers from phosphogypsum and its application prospects // *Journal of Materials Science*. – 2015. – Vol. 50, № 9. – P. 3430–3441.
34. Астрелін І.М., Кримець Г.В., Молюга А.І., Супрунчук В.І. Переробка фосфогіпсу в комплексному мінеральному добриві // *Науковий вісник Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут»*. – 2015. – № 2. – С. 113–118.

35. Баларам В. Потенційні майбутні альтернативні ресурси для рідкоземельних елементів: можливості та виклики // Мінерали. – 2023. – Т. 13, № 3. – С. 425.
36. Factsage 6.2. [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <https://factsage.com/> – Дата звернення: 02.05.2026.
37. Фізична хімія. Хімічна термодинаміка / уклад.: Т.А. Каменська, Г.А. Рудницька, М.Є. Пономарьов ; КНУ ім. Ігоря Сікорського. – Київ : КНУ ім. Ігоря Сікорського, 2021. – 257 с
38. Thermodynamic properties and calculation [Електронний ресурс] – Режим доступу до ресурсу: <http://www.nist.gov>
39. https://web.iit.edu/sites/web/files/departments/academic-affairs/academic-resource-center/pdfs/Thermodynamic_Properties.pdf
40. HSC Chemistry 9.5 [Електронний ресурс] – Режим доступу до ресурсу: <http://www.outotec.com/products/digital-solutions/hsc-chemistry/>