

Chemical Characterization of Phosphogypsum Resulting from the Process of Manufacturing Phosphorous Acid from Raw Phosphate Rock

Dr. Mohamed Ghafer*

Dr. Maher Dais**

Ali Mohamed Mohamed***

(Received 14 / 12 / 2022. Accepted 27 / 4 / 2023)

□ ABSTRACT □

Phosphogypsum is an industrial by-product formed during the production of phosphorus acid and fertilizers from raw phosphates. It mainly consists of CaSO_4 and contains impurities such as Zn, Cd, Cu, Pb, Cr, Ni, in addition to many rare earth elements such as cerium and lanthanum.

The objective of the current research is to study the chemical and elemental content of phosphogypsum, where the results showed that the main component is calcium sulphate at a rate of 68.5%, and the percentage of P_2O_5 in phosphogypsum was 2.7%. As for the elemental content, the concentrations of La, Ce, Ni, Cr, Pb, Cd, respectively (6.3, 9.8, 3.42, 3.63, 0.33, , 0.52,) ppm, and the reason for its existence is due to its transfer from raw phosphate to phosphogypsum during the process of manufacturing phosphorus acid by the wet method, as for the chemical and elemental content of crude phosphate taken from Khunaifis, which It was determined using XRF technology, AAS atomic absorption technique and UV-VIS spectroscopy, the results of this research showed that the main component of crude phosphate is calcium oxide by 48.75%, while P_2O_5 has a percentage of 29.06%, and when studying the elemental content of heavy elements in addition to cerium And lanthanum concentrations were La, Ce, Ni, Cr, Pb, Cd respectively (9.2, 13.5, 10, 4.58, 0.46, 7.02) ppm. The ETF values showed a high transmission rate for each of cerium and lanthanum, reaching 72.59 % for cerium and 68.47% for lanthanum. In general, it is noted that the largest percentage of the lanthanides (cerium and lanthanum) moved to the phosphogypsum resulting from the manufacture of phosphoric acid by the wet method, while the higher percentage of P_2O_5 moved to the formed phosphoric acid.

Keywords: raw phosphates, Phosphogypsum, , cerium, lanthanum

Copyright



:Tishreen University journal-Syria, The authors retain the copyright under a CC BY-NC-SA 04

* Associate Professor - Department of Environmental Chemistry - Higher Institute for Environmental Research - Tishreen University, Lattakia- Syria

** Doctor - General Commission for Scientific Agricultural Research - Lattakia - Syria

*** PhD Student - Environmental Chemistry Department - Higher Institute for Environmental Research - Tishreen University, Lattakia.- Syria. ali.mohammed@tishreen.edu.sy

توصيف كيميائي للفوسفوجبسوم الناتج عن عملية تصنيع حمض الفوسفور من الصخر الفوسفاتي الخام

د. محمد غفر*

د. ماهر دعيس**

علي محمد محمد***

(تاريخ الإيداع 14 / 12 / 2022. قُبِلَ للنشر في 27 / 4 / 2023)

□ ملخّص □

خطورة الفوسفوجبسوم هو نفايات صناعية ضارة تساهم في المشاكل البيئية والاقتصادية العالمية، وتكمن تعود التي خصائصه الحمضية بسبب المجاورة المناطق في والتربة المياه كتلوث المحيطة البيئة على الفوسفوجبسوم الثقيلة. الفلوريد، والمعادن كمركبات أخرى وتراكيب الكبريت وحمض الفوسفور لحمض الكالسيوم، إضافة لكبريتات هدف البحث الحالي لدراسة المحتوى الكيميائي والعنصري للفوسفوجبسوم لتحديد إمكانية استخدامه في المجالات المختلفة، حيث أظهرت النتائج أن المكون الأساسي هو كبريتات الكالسيوم بنسبة بلغت 68.5%، وكانت نسبة P_2O_5 في الفوسفوجبسوم 2.7% ، أما فيما يتعلق بالمحتوى العنصري، بلغ تركيز كل من La ، Ce ، Ni ، Cr ، Pb ، Cd ، على التوالي (0.52, 0.33, 3.63, 3.42, 9.8, 6.3)ppm، ويعود سبب وجودها لانتقالها من الفوسفات الخام إلى الفوسفوجبسوم عند عملية تصنيع حمض الفوسفور بالطريقة الرطبة، أما بالنسبة للمحتوى الكيميائي والعنصري للفوسفات الخام المأخوذة من خنيفيس، والذي تم تحديده باستخدام تقنية XRF وتقنية الامتصاص الذري AAS ومطيافية الأشعة فوق البنفسجية UV-VIS، أظهرت نتائج هذا البحث بأن المكون الأساسي للفوسفات الخام هو أكسيد الكالسيوم بنسبة 48.75%، أما P_2O_5 فقد بلغت نسبته 29.06%، ولدى دراسة المحتوى العنصري من العناصر الثقيلة بالإضافة للسيريوم واللانثانيوم كانت تراكيز كل من La ، Ce ، Ni ، Cr ، Pb ، Cd ، على التوالي (9.2, 13.5, 7.02, 4.58, 0.46, 1.0)ppm. أظهرت قيم معامل الانتقال (ETF) انتقال نسبة مرتفعة لكل من السيريوم واللانثانيوم من الفوسفات الخام إلى الفوسفوجبسوم حيث وصلت لنسبة 72.59% للسيريوم و 68.47% لللانثانيوم، بصورة عامة يلحظ أن النسبة الأكبر من اللانثانيدات (السيريوم واللانثانيوم) انتقلت إلى الفوسفوجبسوم الناتج من تصنيع حمض الفوسفور بالطريقة الرطبة، في حين أن النسبة الأعلى من P_2O_5 انتقلت إلى حمض الفوسفور المتشكل.

الكلمات المفتاحية: الفوسفات الخام، الفوسفوجبسوم، السيريوم، اللانثانيوم



حقوق النشر : مجلة جامعة تشرين- سورية، يحتفظ المؤلفون بحقوق النشر بموجب الترخيص

CC BY-NC-SA 04

* أستاذ مساعد- قسم الكيمياء البيئية - المعهد العالي لبحوث البيئة - جامعة تشرين، اللاذقية- سورية

** دكتور- الهيئة العامة للبحوث العلمية الزراعية- اللاذقية- سورية

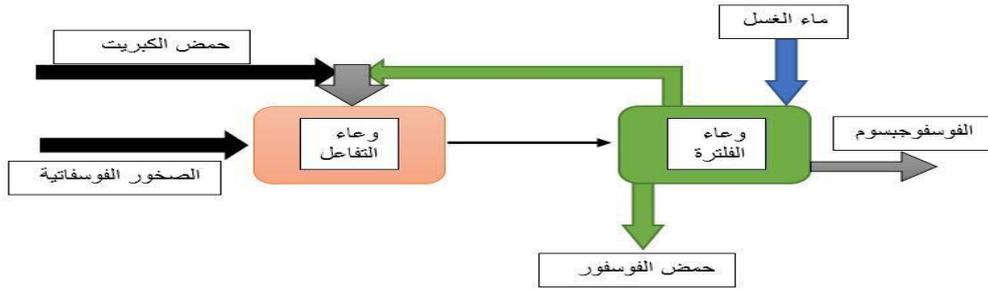
*** طالب دكتوراه- قسم الكيمياء البيئية - المعهد العالي لبحوث البيئة- جامعة تشرين، اللاذقية- سورية

ali.mohammed@Tishreen.edu.sy

مقدمة:

يعد الفوسفات أحد أهم الثروات الطبيعية المعدنية، باعتباره يدخل في العديد من الصناعات منها الزراعية والغذائية، مما يكسبه أهمية كبيرة كمادة أساسية لا يمكن الاستغناء عنها.

يبلغ احتياطي سورية من الفوسفات الخام وفق أرقام الشركة العامة للفوسفات والمناجم ما يزيد عن 1,8 مليار طن خام أي ما يقارب ملياري طن، بالإضافة إلى وجود احتياطي أقل جودة حوالي 500 مليون، وتحتل سورية المركز التاسع عالمياً بتصدير الفوسفات الخام، حيث يستهلك ما بين 600-700 ألف طن من الفوسفات سنوياً (أي حوالي 20% من الإنتاج العام) لإنتاج حمض الفوسفور التجاري السوري والأسمدة الفوسفاتية، أما باقي الكمية المنتجة والذي تبلغ حوالي 3,2 مليون طن من الإنتاج العام، أي حوالي 80% منه يتم تصديره بأسعار رخيصة الثمن واستيرادها مرة أخرى مصنعة بأسعار مرتفعة الثمن [3]، ويتمتع الفوسفات السوري الخام بخصائص مميزة، فهو سريع الانحلال في الحموض الضعيفة، الأمر الذي يؤدي إلى تقليل زمن التفاعل في المفاعلات في أثناء تصنيع حمض الفوسفور، ويتمتع بقدرة كبيرة على الاحتفاظ بالعناصر الثقيلة ونكليدات السلاسل الإشعاعية الطبيعية، ويتمتع بسعة امتزاز عالية [4]، وتمثل خامات الفوسفات في سورية المرتبة الثانية من حيث الأهمية الاقتصادية والاستراتيجية بعد خامات النفط والغاز الطبيعي، ونظراً للاستخدام الواسع للفوسفات في الصناعة، فإن ذلك ينتج عنه مواد تؤثر سلباً على الصحة العامة والبيئة، وأكثر ما يمثل هذه المواد هو الفوسفوجبسوم والذي يتكون كناتج ثانوي عن الطريقة الرطبة لصناعة حمض الفوسفور وفق المخطط التالي:



عادةً ما يمثل الجبس $(CaSO_4 \cdot 2H_2O)$ ، المكون الرئيسي للفوسفوجبسوم، ويمثل من 65 إلى 95 بالمائة من الفوسفوجبسوم بالوزن، وتوجد كميات قليلة من الشوائب مثل الفوسفات $(Ca(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O, H_3PO_4)$ ، الفلوريدات $(CaF_2, Na_3FeF_6, Na_3AlF_6, Na_2SiF_6, NaF)$ ، $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ و $Ca_3(PO_4)_2$ ، والكبريتات، والعناصر الثقيلة مثل (Pb, As, Cd) ، وبعض العناصر المشعة (U, Ra, Th) ، ونسبة جيدة من العناصر الأرضية النادرة [6]، وتعد نسبة هذه الملوثات في مادة الفوسفوجبسوم قليلة وهي لا تشكل ضرراً حقيقياً وواضحاً على البيئة، وصنفتها وكالة الحماية البيئية الأمريكية (EPA) على أنها مخلفات ذات نشاط إشعاعي منخفض لإحتوائها على كميات من U^{238}, Th^{232} ، وأنها مواد مشعة طبيعية محفزة تقنياً [7] (TENORM)، وصنفتها الوكالة الدولية للطاقة الذرية (IAEA) كمادة مشعة من منشأ طبيعي [8] (NORM)، و لكن نتيجة لتراكم الكميات الهائلة من هذه المادة فقد أصبحت مناطق تخزينها تعد بؤرة للتلوث، وينتج ما يقارب 5 طن من الفوسفوجبسوم عند تصنيع كل طن من حمض الفوسفور [8]، ويبلغ الإنتاج العالمي 280 مليون طن سنوياً [9]، في سورية، وفي عام 2004، بلغت كميات الفوسفوجبسوم ما يقارب 350000 طن [10] وهي تخزن في سدود ترابية مبطنة بمادة PVC في جنوب غرب حمص

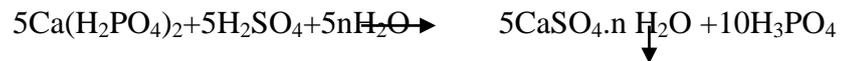
في منطقة قريبة من معمل الأسمدة، هذا من جهة، ومن جهة ثانية، وبغية تحويل الفوسفوجبسوم إلى منتج ثانوي ذات قيمة اقتصادية كبيرة، هناك العديد من الدراسات العلمية في مجال الإيكولوجيا الصناعية وجدت إمكانية استخدامه في العديد من المجالات كالبناء [11]، ووصف الشوارع [12]، والزراعة لتحسين خصائص التربة الفيزيائية والكيميائية [13]، واسترداد عناصر الأتربة النادرة ذات الأهمية الكبيرة والاستخدامات الواسعة في مجالات السيارات الهجينة [14]، والصناعات الطبية المتقدمة [15]، والصناعات النانوية المتقدمة [16].

أهمية البحث وأهدافه:

ضمن إطار استرداد الأتربة النادرة (اللانثانيدات) من الفوسفوجبسوم، كنفاية ناتجة من تصنيع حمض الفوسفور التجاري السوري بالطريقة الرطبة، فإن هدف هذا الجزء من البحث يتجسد في دراسة التوزع الكيميائي والعنصري في المنظومة: الفوسفات الخام السورية (منطقة خنيفس) - الفوسفوجبسوم.

طرائق البحث ومواده:

تم الحصول على عينة من الفوسفات الخام من خلال الشركة العامة للفوسفات من مناجم منطقة خنيفس ومن خلالها تم الحصول على عينة من الفوسفوجبسوم من خلال تفاعل جزء من العينة مع حمض الكبريت بطريقة مشابهة لتصنيع الفوسفات بالطريقة الرطبة وفق المعادلة التالية:



تهضيم العينات الصخرية للفوسفات:

طحنت عينة الفوسفات الخام لقطر 1mm، ومن ثم تم تجفيفها بدرجة حرارة الغرفة، وأخذ وزن 1g من العينة بدقة، ويتم إضافة الماء الملكي بنسبة (HNO₃:3HCl)، حيث نضيف 6ml من حمض الهيدروكلوريك وبعد حوالي دقيقتين نضيف 2ml من حمض الازوت بشكل قطرات، وتسخن العينة بدرجة حرارة 150 لمدة 20 دقيقة، من ثم نضيف 2ml من HNO₃ لتصبح النسبة (3:2). تركت العينة لتبرد ثم نرشح العينات ثم نكمل الحجم إلى 50ml فتصبح العينة جاهزة للتحليل.

التحليل الطيفي للأشعة السينية X-ray fluorescence أجري التحليل الكيميائي لعينات الفوسفات من أجل تحديد نسب الأكاسيد الداخلة في تركيبه باستخدام تقنية التحليل الطيفي للأشعة السينية (XRF) في معمل أسمنت عدرا، حيث تم طحن عينة من الفوسفات الخام ونخلها للحصول على أحجام حبيبية 1mm وذلك للقيام بتوصيفه.

التحليل العنصري باستخدام مطيافية الامتصاص الذري (AAS)

أجري التحليل العنصري لعينة من الفوسفات والفوسفوجبسوم في مخابر المؤسسة العامة لمياه الشرب في اللاذقية بغرض تحديد تركيز العديد من العناصر المعدنية في الفوسفات والفوسفوجبسوم، وذلك بالاعتماد على طريقة اللهب Flame التي تستخدم للعناصر المقدره بأجزاء من المليون ppm، حيث تم تحضير محاليل قياسية للعناصر المدروسة، وتم حقن العينة ضمن الجهاز 3مرات.

تحديد نسبة P₂O₅ في عينة الفوسفات والفوسفوجبسوم

نضع حجم معين من العينة $+N_{11}H_2SO_4$ فوق كبريتات الأمونيوم نمزج جيدا، ثم نضيف مولبيدات الأمونيوم وطرطرات البوتاسيوم والأنتومان ثم نمزج جيدا، ثم نضيف حمض الاسكوريك ونمزج جيدا، بعد خمس دقائق نقيس الامتصاصية عند طول الموجة (650nm)، بواسطة UV-VIS نوع MN- NANOCOLOR مؤسسة مياه اللاذقية، وباستخدام معاملات تحويل كيميائية نحصل على تركيز P_2O_5 ضمن العينة الأم حسب العلاقة التالية:

$$P = \text{Con } PO_4\% * 0.327$$

$$P_2O_5 = \text{ConP} * 2.2951$$

تحديد الكبريتات في الفوسفوجبسوم

تم قياس الكبريتات بالاعتماد على طريقة تشكيل عكارة كبريتات الباريوم، حيث تم وضع حجم معين من العينة إلى أرلنماير سعة (250ml)، ثم تمت إضافة كاشف الاستخلاص المكون من (30ml) من HCl (300ml) ماء مقطر + (100ml) كحول 95% + 75gr من كلوريد الصوديوم + 50ml NaCl + غليسول، وأضيف حبيبات من كلوريد الباريوم، وحضر منحنى قياسي باستخدام كبريتات الصوديوم، ومن ثم تم قياس الامتصاصية بجهاز سبيكتروفوتومتر على طول موجة (420nm).

تحديد تركيز الكالسيوم في الفوسفوجبسوم

تم تقدير الكالسيوم بطريقة المعقد اللوني Complexmetric، بالاعتماد على كاشف الموركسيد، ويتم المعايرة باستخدام EDTA، وبحسب التركيز من العلاقة:

$$\text{رقم المعايرة} * 2 * 4.008$$

تحديد تركيز المغنيزيوم في الفوسفوجبسوم

تم تقدير المغنيزيوم باستخدام المعايرة مع EDTA، حيث يتم حساب تركيز المغنيزيوم من خلال العلاقة التالية:

رقم معايرة القساوة - رقم معايرة الكلس

$$\text{تركيز المغنيزيوم} = \text{الناتج} * 2 * 2.432$$

تحديد تركيز السيريوم واللانثانيوم في الفوسفات والفوسفوجبسوم

تم تحديد كل من السيريوم واللانثانيوم بالاعتماد على الطريقة اللونية باستخدام تقنية UV-Vis، بالاعتماد على تشكيل معقد ملون مع أوكزينول أورانج عند طول موجة 575nm للسيريوم، وطول موجة 576 لللانثانيوم عند درجة PH=6، حيث تم العمل بدرجة حرارة الغرفة، وتم الانتظار لمدة ساعتين حتى ثبات المعقد الملون.

النتائج والمناقشة:

1- التوصيف الكيميائي للفوسفات الخام السورية: يظهر الجدول (1) نتائج التحليل الكيميائي لعينة من الفوسفات الخام السورية المأخوذة من منطقة خنيفيس، وذلك باستخدام تقانة ال XRF، والطريقة اللونية لتحديد نسبة P_2O_5 .

الجدول (1): التركيب الكيميائي للفوسفات الخام السورية

الأكسيد	SiO ₂ Wt%	Al ₂ O ₃ Wt%	Fe ₂ O ₃ Wt%	MgO Wt%	CaO Wt%	SO ₃ Wt%	P ₂ O ₅ Wt%	LOOS%
النسبة النسبية % المنوية	8.9	0.12	0.39	0.78	48.78	0.51	29.06	8.85

تشير نتائج التحليل الكيميائي إلى أن العينة المدروسة ذات محتوى عالي من أكسيد الكالسيوم أكبر من 48%، مما يدل على أن الصخور في الموقع المدروس تتبع للصخور كلسية التركيب، وهذه النتائج تتقارب بشكل كبير مع نتائج دراسة الباحثين (Shahrour&Alnajjar) في العام 2018 [17]، وهي تقارب نتيجة دراسة (Abzaly&Ghafer) في العام 2015 بما يخص تحديد نسبة خماسي أكسيد الفوسفور، حيث كانت النسبة %31.96 بالنسبة للموقع المدروس [4]، كما تم تحديد تراكيز بعض العناصر الثقيلة في عينة الفوسفات الخام المأخوذة من منطقة خنيفيس باستخدام مطيافية الامتصاص الذري (AAS)، وكانت النتائج كما بالجدول (2):

الجدول (2): تراكيز العناصر الثقيلة للفوسفات الخام من منطقة خنيفيس

العنصر	Cu	Pb	Cd	Mn	Cr	Ni	Zn
تركيزالعنصر ppm	18.7	0.46	7.02	7.73	4.58	10	160

يلاحظ من الجدول (2) وجود تراكيز ملموسة من المعادن الثقيلة مثل الرصاص والكاديميوم، والكروم، والنيكل، وهذه العناصر الأكثر سمية نتيجة الاستخدام طويل الأمد للأسمدة الفوسفاتية، وذلك بسبب تراكمها في التربة وانتقالها إلى النباتات والأحياء، وتبين هذه الدراسة أن تركيز العناصر الثقيلة في الفوسفات الخام السورية منخفض نسبياً مقارنة بتراكيزها مع الفوسفات الخام في العالم وهذه التراكيز متقاربة لحد كبير، حيث كان تركيز كل من الرصاص و الكادميوم في الصخور الفوسفاتية في منطقة عين ليلون في محافظة اللاذقية (4.5ppm, 0.5ppm) على التوالي حسب الباحث (Abo Ajeb). [18]

2- التركيب الكيميائي للفوسفوجبسوم:

بينت التحاليل التي تم إجراؤها في هذا البحث بعض مؤشرات التحليل الكيميائي للفوسفوجبسوم كما هو مبين في الجدول (3):

الجدول (3) التركيب الكيميائي للفوسفوجبسوم

المركب	SO ₄ ²⁻	PO ₄ ³⁻	Ca ²⁺	Mg ²⁺
النسبة المئوية %	68.5%	2.7%	23.20%	0.046%

من خلال مقارنة نتائج بحثنا الحالي من بحث سابق لكل من الباحثين (Tayibi) [19] في العام 2009، وأيضاً (Nasser, Alia) [20] في العام 2012 يظهر تقارب في تركيز المكونات الأساسية للفوسفوجبسوم، وإن المكون الرئيس هو كبريتات الكالسيوم بنسبة تصل 68.5، ويعود السبب في وجودها بتراكيز مرتفعة إلى تفاعل حمض الكبريت المركز مع الفوسفات الخام للحصول على حمض الفوسفور، وتنتج كبريتات الكالسيوم كراسب غير منحل، أما بالنسبة لوجود الكالسيوم بتراكيز مرتفعة يعود لوجوده بنسبة مرتفعة في الصخر الفوسفاتي المكون من فلزات الأباتيت، والتي من أهم فلزاتها فلور الأباتيت وهيدروكسيل الأباتيت وكلور الأباتيت [21]، كما تم تحديد تراكيز العناصر الثقيلة للفوسفوجبسوم باستخدام مطيافية الامتصاص الذري (AAS)، وكانت النتائج كما بالجدول (4):

الجدول (4) تراكيز العناصر الثقيلة في الفوسفوجبسوم الناتجة من عملية تحضير حمض الفوسفور

العنصر	Cu	Pb	Cd	Mn	Cr	Ni	Zn
تركيزالعنصر ppm	3.57	0.33	0.52	2.63	3.63	3.42	43.75

يلاحظ من الجدول (4) وجود تراكيز صغيرة من المعادن الثقيلة مثل الرصاص والكاديميوم، وهذه العناصر الأكثر سمية، والتي تنتقل من الفوسفات إلى الفوسفوجبسوم، وتشير دراسات (May and Sweeney) [22] إلى أن الفوسفوجبسوم لا يصنف ضمن المخلفات السامة من حيث احتوائه على العناصر الثقيلة، وذلك لأن تركيز هذه العناصر أقل من الحد المسموح به حسب لوكالة حماية البيئة الأمريكية (1980) [23].

3- تحديد تركيز عنصري السيريوم واللانثانيوم في الفوسفات والفسفوجبسوم السوري:

يظهر الجدول (5) تركيز كل من عنصري السيريوم واللانثانيوم في كل من الفوسفات الخام في منطقة خنيفيس والفسفوجبسوم الناتج عن عملية تصنيع حمض الفوسفور.

الجدول (5) تركيز عنصري السيريوم واللانثانيوم في الفوسفات والفسفوجبسوم السوري

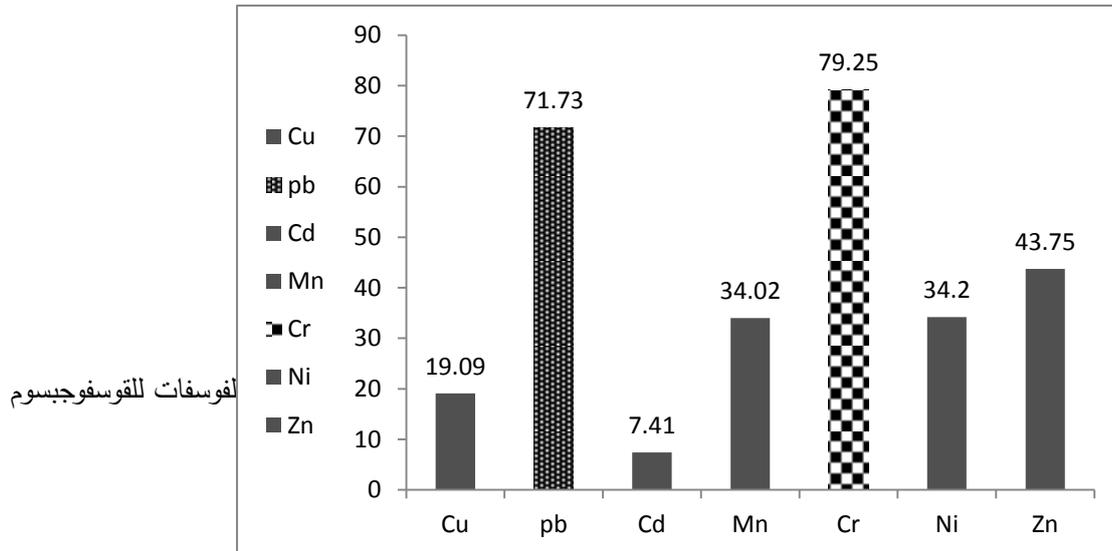
العنصر	Ce ⁴⁺ ppm	La ³⁺ ppm
تركيزالعنصر في الفوسفات ppm	13.5	9.2
تركيزالعنصر في الفوسفوجبسوم ppm	9.8	6.3

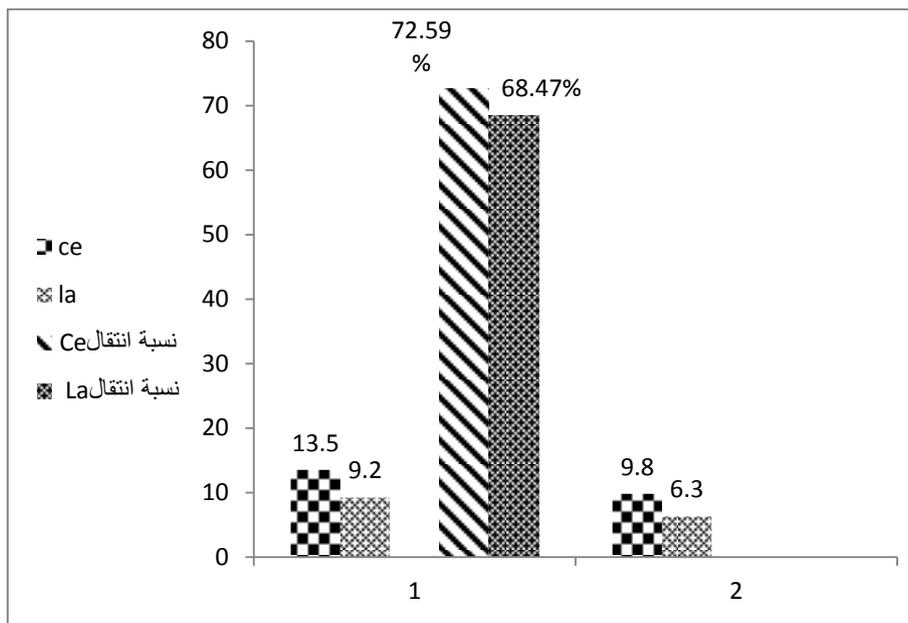
تبين النتائج أن كل من الفوسفات والفسفوجبسوم تحتوي على العنصرين بتركيز جيدة [24] يمكن العمل على استخلاصها واستردادها وخاصة من الفوسفوجبسوم كونها مادة تعد نفاية ناتجة عن صناعة الفوسفات بكميات كبيرة، وبذلك يتم تحويلها من نفاية إلى مادة أولية والاستفادة منها في الحصول على العناصر الأرضية النادرة ذات القيمة الاقتصادية الكبيرة.

4- دراسة التوزع العنصري بين الفوسفات والفسفوجبسوم:

تمت دراسة التوزع العنصري من خلال تحديد نسبة انتقال العناصر المعدنية الثقيلة وكل من السيريوم واللانثانيوم من الفوسفات إلى الفوسفوجبسوم، ويتم من خلال حساب معامل انتقال العناصر (ETF) من خلال العلاقة التالية:

$$\text{معامل الانتقال} \% = \frac{\text{تركيز العنصر في الفوسفوجبسوم}}{\text{تركيز العنصر في الفوسفات الخام}} * 100$$





الشكل (2) معامل انتقال ETF كل من السيريوم واللانثانوم من الفوسفات إلى الفوسفوجبسوم

يبين الشكلين (1) و(2) معامل انتقال العناصر المعدنية من الفوسفات إلى الفوسفوجبسوم بنسب مختلفة، وبالرغم من اختلاف هذه النسبة، فإن السلوك الجيوكيميائي متشابه لكافة كاتيونات العناصر الثقيلة، ولكنه يختلف من حيث أماكن الارتباط والمواقع السطحية، حيث تسيطر آليات لامتزاز العناصر المعدنية الثقيلة ثنائية التكافؤ مثل الرصاص والكاديوم وغيرها [25-26] وهي كالتالي:

أولاً: الامتزاز على سطح الفلز ويتبعه تفاعل تبادل أيوني بين أيونات المعدن الثقيل وأيونات الكالسيوم كما في المعادلة التالية:

$$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH}-\text{F})_2 + \text{XM}^{2+} \longrightarrow \text{XCa}^{2+} + \text{Ca}_{10}-\text{Mx}(\text{PO}_4)_6(\text{OH}-\text{F})_2$$

ثانياً: انحلال فلز الأباتيت في وسط حمضي كما في حالة صناعة حمض الفوسفور من الفوسفات الخام مما يسمح بإعادة ترسيب هيدروكسي بيروموفيت أو فلوروبيرموفيت كما في الرصاص على سبيل المثال، وذلك حسب المعادلات:



أما بالنسبة للمغنيز من المتوقع أن سبب وجوده بتراكيز منخفضة في الفوسفات و الفوسفوجبسوم يعود إلى إحلل المغنيز مكان الكالسيوم بنسب ضئيلة ضمن المركبات الفوسفاتية [27] أما بالنسبة لكل من الكروم، و السيريوم، واللانثانوم ربما يعود سبب انتقال نسبة كبيرة منهما من الفوسفات إلى الفوسفوجبسوم لإمكانية إحللها مكان كل من الحديد والألمنيوم، وارتباطها مع الأطوار المعدنية الفوسفاتية المتكونة من ارتباط أيون معدن موجب مع HPO_4^{2-} و H_2PO_4^- ، وتطرح مع كبريتات الكالسيوم في الفوسفوجبسوم، وأيضاً من الممكن أن تحل محل Ca في الفوسفوجبسوم [28].

الاستنتاجات والتوصيات:

أظهرت نتائج التحليل الكيميائي للفوسفوجبسوم أن المكون الرئيسي له هو كبريتات الكالسيوم بنسبة 68.5%، أما التحليل العنصري يظهر أيضاً أن الزنك يمتلك التركيز الأعلى وقدره 70ppm، وكانت قيمة معامل انتقال كل من السيريوم واللانثانوم من الفوسفات إلى الفوسفوجبسوم كبيرة حيث كان بالنسبة للسيريوم 72.59%، واللانثانوم 68.47%. أما بالنسبة لنتائج التحليل الكيميائي لفوسفات خنيفيس تبين أن المكون الرئيسي في تركيبه هو أكسيد الكالسيوم بنسبة تصل 48.78% وأن نسبة خماسي أكسيد الفوسفور نسبته 29.06%، وبين التحليل العنصري وجود العديد من المعادن الثقيلة وكان أعلاها تركيزاً معدن الزنك بتركيز 160ppm، أما بالنسبة لتركيز كل من السيريوم واللانثانوم فكانت التراكمات على التوالي 9.8ppm, 13.5ppm. من خلال النتائج السابقة نجد أن خام الفوسفات في خنيفيس جيد للاستثمار في صناعة الأسمدة الفوسفاتية وغيرها من الصناعات لاحتوائه على تركيز جيد من خماسي أكسيد الفوسفور، وأيضاً يمكن تحويل الفوسفوجبسوم من نفاية متراكمة ومضرة إلى مادة خام أولية ذات قيمة اقتصادية مرتفعة لاسترداد بعض العناصر الأرضية النادرة مثل السيريوم واللانثانوم منها.

References:

1. USGS Phosphate rock Statistics and information (1994-2014). Washington: U.S. Geological Survey (USGS). https://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/phosphate_rock/ Accessed 15/11/2016.
2. Fertilizer Outlook 2013 – 2017 (2013). Paris: International Fertilizer Association.
3. Ahmed, Ibrahim (2010). Syrian phosphates and their role in economic development, Damascus University Journal, Volume 26, Issue Three + Fourth, p. 780,755.
4. Ghafer, Nor; Abzaly, Hisham (2015). A contribution to the removal of lead and copper from industrial water using Syrian raw phosphates, master's thesis in environmental chemistry, Higher Institute for Environmental Research, Tishreen University.
5. Rutherford, P.M., Dudas, M.J., Arocena, J.M., 1996. Heterogeneous distribution of radionuclides, barium and strontium in phosphogypsum by-product. Science of the Total Environment 180 (3), 201-209.
6. Yang Xiaosheng, Dandara Salvador¹, Hannu Tapani Makkonen¹, Lassi Pakkanen²⁰¹⁹. Phosphogypsum Processing for Rare Earths Recovery A Review. Natural Resources, 2019, 10, 325-336
7. El-Didamony H, Gado HS, Awwad NS, Fawzy MM, Attallah MF. Treatment of phosphogypsum waste produced from phosphate ore processing. J Hazard Mater [Internet]. 2013;244–245:596–602. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.10.053>
8. Borges RC, Ribeiro FCA, Lauria DDC, Bernedo AVB. Radioactive characterization of phosphogypsum from Imbituba, Brazil. J Environ Radioact [Internet]. 2013;126:188–95. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvrad.2013.07.020>
9. Othman, Ghassan, 2009, Deposits of Phosphate Ores in the Syrian Arab Republic, Publications of the General Organization for Geology and Mineral Resources.
10. Al-Masri MS, Amin Y, Ibrahim S, Al-Bich F. Distribution of some trace metals in Syrian phosphogypsum. Appl Geochemistry. 2004;19(5):747–53
11. M. Canut, “Viability study for the substitution of gypsum by phosphogypsum as a building material” Belo Horizonte, Universidade Federal de Minas Gerais, 2006. (Tese de Mestrado).

12. Tayibi H. Radiochemical Characterization of Phosphogypsum for Engineering Use. *J Environ Prot* (Irvine, Calif). 2011;2(2):168–74.
13. Rajkovi MB, Toškovi D V. Phosphogypsum surface characterisation using scanning electron microscopy. *Acta Period Technol*. 2003;34:61–70.
14. Stewart, Terence P, Elizabeth J. Drake, Amy S. Dwyer, and Ping Gong. 2011. 'Rare Earths, An Update: A Fresh Look at the Supplier(s), the Buyers, and the Trade Rules,' Law Offices of Stewart and Stewart, Washington
15. SW Zielhuis, JFW Nijsen, R de Roos, GC Krijger, PP van Rijk, WE Hennink and AD van het Schip. Production of GMP-grade radioactive holmium loaded poly(L-lactic acid) microspheres for clinical application. *International Journal of Pharmaceutics* 2006, 311(1-2): 69-74
16. AL-BURIAHI, M, S.TEKIN, H, OKAVAZ, E.TONGUC, B.RAMMAH, Y, New transparent rare earth glasses for Radiation protection application. *Applied Physics A materials science & processing Germany*, 125:(866), 2019, 1-9.
17. Shahrour, Abdullah, Al-Najjar. Preparation of hexametaphosphate salt from local phosphorous ores and a study of some of its uses, Master's thesis in applied chemistry, University Of Aleppo, Faculty of Science Chemistry Department, (2018).
18. Abo AJEB. Ali, Adra. Arej, Ibrahem, Ahlam,. Geochemical study of the elements cadmium and lead within the phosphate deposits in the coastal region and their environmental impact, Master Thesis - Department of Geology - Faculty of Science - Tishreen University, 2018.
19. Tayibi H, Choura M, Lopez F a., Alguacil FJ, Lopez-Delgado A. Environmental impact and management of phosphogypsum. *J Environ Manage*. 2009;90(8):2377–86.
20. Nasser, Omaira; Alia, Tamim (2011). Growth of sulfate-reducing bacteria in media containing phosphogypsum, *Tishreen University Journal*, Volume (34), Issue 2
21. Straaten, P. (2002) Rocks for crops: Agro minerals of sub-Saharan Africa. ICRAF, Nairobi, 338.
22. May A. Sweeney, j.w., (1984) Evaluation of radium and toxic element leaching characteristics of Florida phosphogypsum stockpiles. In: RA Kuntze (Ed), *The Chemistry and Technology of Gypsum* ASTM Special Technical publication No.861, pp.116-139.
23. United States Environmental protection Agency (US EPA) Federal register (1980). 45(98), pp.33086-33087-33118-33122-33131.
24. Pantelica AI, Salagean MN, Georgescu II, Pincovschi ET. INAA of some phosphates used in fertilizer industries. *J Radioanal Nucl Chem*. 1997;216(2):261–4.
25. M. Baher Alkaddour and Omar Alabed Allah. (2013) Removal of Cadmium from Aqueous Solution by Soft Phosphate Rock in Dynamic System. *The Jordanian Journal of Agricultural Sciences*, Vol. 9, No. 3,
26. Abdullah Watti, Mohamed Alnjar, Abdulrazak Hammal. Improving the specifications of Syrian raw phosphate by thermal treatment, Chemistry Department, Faculty of Science, University of Aleppo, Aleppo, Syria, 2011.
27. Sloan, J.J., Basta, N.T. and Westerman, R.L. (1995) Aluminum Transformations and Solution Equilibria Induced by Banded Phosphorus Fertilizer in Acid Soil. *Soil Science Society of America Journal*, 59 (2), 357-364.
28. Al-Youzbakey, Kotayba T, Al-Dabbagh, Salim M. Mineralogical and Chemical Characterizations of Iraqi Phosphogypsum. *Al-Rafidain Environment Journal*, Issue 1, Volume 1, p (1-12), 2013.