



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК

C22B 59/00 (2024.08); C01F 17/10 (2024.08); C22B 3/065 (2024.08); Y02P 10/20 (2024.08)

(21)(22) Заявка: 2024120001, 17.07.2024

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
17.07.2024Дата регистрации:
28.04.2025

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 17.07.2024

(45) Опубликовано: 28.04.2025 Бюл. № 13

Адрес для переписки:

308015, г.Белгород, ул. Победы, 85, НИУ
"БелГУ", Крылова Анна Сергеевна

(72) Автор(ы):

Никулин Иван Сергеевич (RU),
Никуличева Татьяна Борисовна (RU),
Колесников Дмитрий Александрович (RU),
Вьюгин Алексей Олегович (RU),
Саенко Михаил Юрьевич (RU),
Аносов Никита Витальевич (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего
образования "Белгородский государственный
национальный исследовательский
университет" (НИУ "БелГУ") (RU)(56) Список документов, цитированных в отчете
о поиске: NIKULIN I.S. et. al. Optimization of
Technological Parameters for Obtaining a
Concentrated Aqueous Solution of Salts
Containing Rare earth Elements Extracted from
Phosphogypsum. Journal of Siberian Federal
University. Chemistry 2024 17 (2), 26.04.2024, с.
177-185. US 20210388466 A1, 16.12.2021. RU
2573905 C1, 27.01.2016. RU 2528576 C1, (см.
прод.)

(54) Способ увеличения концентрации РЗЭ в растворе путем каскадной обработки фосфогипса

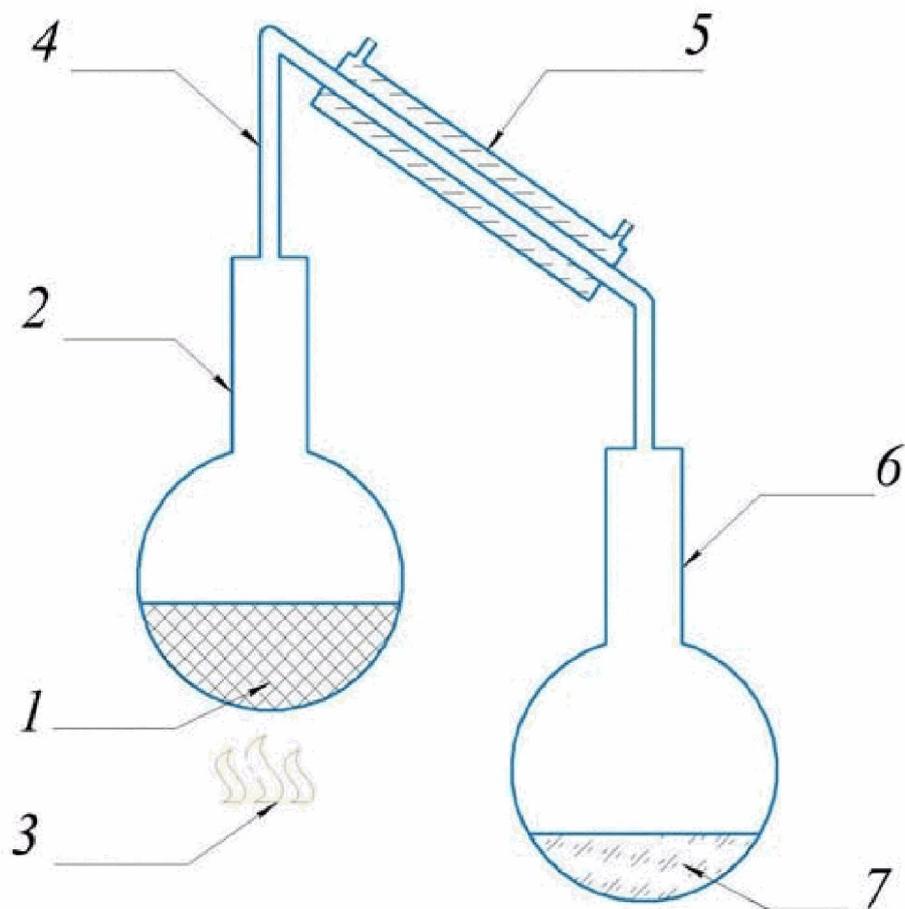
(57) Реферат:

Изобретение относится к химической промышленности, к получению концентратов редкоземельных элементов (РЗЭ) из фосфогипса, являющегося отходом производства фосфорной кислоты. Способ включает 2 этапа. При этом на первом этапе производят каскадное выщелачивание, при котором просеянный через сито с размером ячейки 0,16 мм фосфогипс засыпают в 1,75 молярный раствор азотной кислоты при соотношении твердого вещества к жидкому 1:2, нагревают до температуры кипения раствора азотной кислоты и выдерживают 10 мин. Причем нагрев фосфогипса в растворе азотной кислоты осуществляют на водяной бане.

После горячий раствор фосфогипса в азотной кислоте разделяют на твердую и жидкую фракции путем фильтрования. В оставшуюся жидкую фракцию 1,75 молярного раствора азотной кислоты, обогащенного РЗЭ, засыпают новую партию просеянного фосфогипса при соотношении твердого вещества к жидкому 1:2. Причем выполняют 4 каскадные реакции выщелачивания. Жидкую фракцию охлаждают и фильтруют для удаления осадка в виде кальция. Полученную жидкую фракцию на втором этапе упаривают на 90 % в течение 50 мин при температуре 110°C, с получением водного раствора азотной кислоты и раствора РЗЭ с

концентрацией 43 г/л и рН, равным 5. Обеспечивается увеличение концентрации РЗЭ в

растворе и возврат азотной кислоты. 1 ил., 3 пр.



Фиг.1

(56) (продолжение):
20.09.2014. RU 2519692 C1, 20.06.2014. EP 2918691 A4, 06.07.2016.

RU 2839230 C1

RU 2839230 C1



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.
C22B 59/00 (2006.01)
C01F 17/10 (2020.01)
C22B 3/06 (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC
C22B 59/00 (2024.08); *C01F 17/10* (2024.08); *C22B 3/065* (2024.08); *Y02P 10/20* (2024.08)

(21)(22) Application: **2024120001, 17.07.2024**

(24) Effective date for property rights:
17.07.2024

Registration date:
28.04.2025

Priority:

(22) Date of filing: **17.07.2024**

(45) Date of publication: **28.04.2025** Bull. № 13

Mail address:
**308015, g.Belgorod, ul. Pobedy, 85, NIU "BelGU",
Krylova Anna Sergeevna**

(72) Inventor(s):

**Nikulin Ivan Sergeevich (RU),
Nikulicheva Tatiana Borisovna (RU),
Kolesnikov Dmitrii Aleksandrovich (RU),
Viugin Aleksei Olegovich (RU),
Saenko Mikhail Iurevich (RU),
Anosov Nikita Vitalevich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**federalnoe gosudarstvennoe avtonomnoe
obrazovatelnoe uchrezhdenie vysshego
obrazovaniia "Belgorodskii gosudarstvennyi
natsionalnyi issledovatel'skii universitet" (NIU
"BelGU") (RU)**

(54) **METHOD OF INCREASING CONCENTRATION OF RARE-EARTH ELEMENTS IN SOLUTION BY CASCADE TREATMENT OF PHOSPHOGYPSUM**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to chemical industry and production of concentrates of rare-earth elements from phosphogypsum which is a waste from production of phosphoric acid. Proposed method comprises 2 steps. First step includes cascade leaching, wherein phosphogypsum sieved through a sieve with cell size of 0.16 mm is poured into 1.75 molar solution of nitric acid with ratio of solid to liquid substance of 1:2, heated to the boiling point of nitric acid solution and held 10 min. Phosphogypsum is heated in nitric acid solution on a water bath. Hot solution of phosphogypsum in nitric acid is then separated into a solid and a liquid fraction by filtering. Remaining liquid

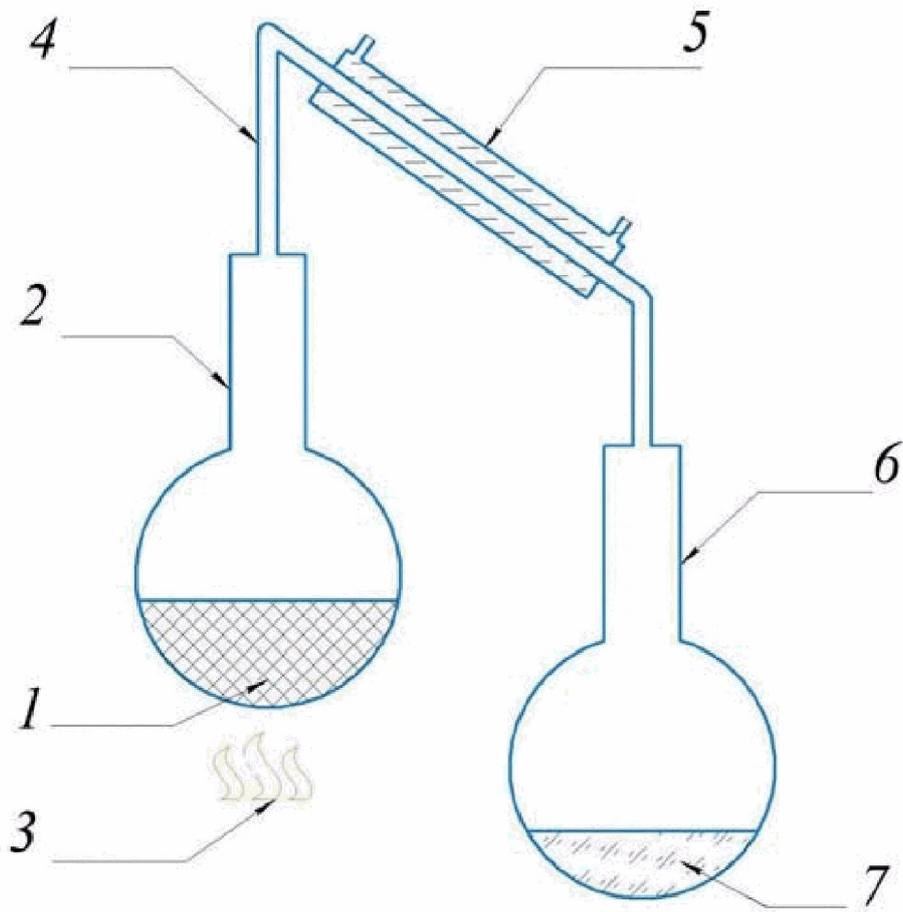
fraction of 1.75 molar solution of nitric acid rich in rare-earth elements is filled with a new batch of sieved phosphogypsum with ratio of solid to liquid substance equal to 1:2. 4 cascade leaching reactions are performed. Liquid fraction is cooled and filtered for removal of sediment in the form of calcium. Obtained liquid fraction at second step is evaporated by 90% for 50 minutes at temperature 110 °C to obtain aqueous solution of nitric acid and a solution of rare-earth elements with concentration of 43 g/l and pH equal to 5.

EFFECT: higher concentration of rare-earth elements in solution and return of nitric acid.

1 cl, 1 dwg, 3 ex

RU 2 839 230 C1

RU 2 839 230 C1



Фиг.1

Предлагаемое изобретение относится к химической промышленности, в частности, к получению концентратов редкоземельных элементов (РЗЭ) из фосфогипса, являющегося отходом производства фосфорной кислоты.

5 Гипсосодержащие отходы (ГСО) являются одним из видов крупнотонажных отходов, проблема утилизации которых актуальна не только для России, но и для всего мира [Гипсовые материалы и изделия (производство и применение). Справочник. Под общей редакцией А.В. Ферронской. Изд-во АСВ, 2004. – 488 с.]. Это обусловлено тем, что при больших объемах ежегодного образования, процент переработки данного сырья крайне низкий (15 %), основной объем ГСО накапливается в хранилищах или сбрасывается в океан. 10 Существующие способы извлечения РЗЭ из фосфогипса предусматривают методы экстракции. Данные методы осуществляются с применением дорогостоящих экстракционных колонн, а также с применением большого количества олеиновой кислоты. Также существуют способы извлечения РЗЭ при помощи соляной и серной кислот. Как показали результаты экспериментов, выход извлеченных РЗЭ с применением 15 соляной кислоты меньше, чем с применением азотной кислоты. Стоит отметить, что обедненный гипс, после извлечения РЗЭ, в дальнейшем может использоваться в качестве минерального компонента органоминеральных удобрений, ввиду большого количества нитратов, которые образовались в результате использования азотной кислоты.

Известен способ извлечения редкоземельных элементов из фосфогипса по патенту 20 RU 2473708 (09.08.2011). Способ включает приготовление пульпы из фосфогипса и сорбцию редкоземельных элементов на сорбенте. Приготовление пульпы ведут из измельченного фосфогипса и сернокислого раствора с $pH = 0,5 \div 2,5$ до соотношения Ж : Т (жидкое : твердое) = $4 \div 7$. Сорбцию проводят непосредственно из пульпы фосфогипса на сорбенте с сульфокислотными функциональными группами в течение 25 $5 \div 7$ часов при отношении твердое : сорбент = $4 \div 6$, а эффективность способа достигается за счет увеличения извлечения РЗЭ исключением стадии фильтрации.

Недостатком данного способа является низкая рентабельность за счет использования дополнительного ингредиента (сорбента), низкой концентрацией РЗЭ в пульпе (1,75 г/л РЗЭ), а также сложность технологии сорбционно-десорбционного извлечения РЗЭ.

30 Известен способ извлечения редкоземельных элементов из фосфогипса по патенту RU 2509726 (18.06.2012). Способ включает карбонизацию фосфогипса с получением осадка фосфомела, растворение его в азотной кислоте с образованием продукционной суспензии и последующее отделение нерастворимого остатка – черного концентрата редкоземельных элементов фильтрацией. Продукционную суспензию делят на две части, 35 одну из которых подают на фильтрацию для отделения нерастворимого остатка - черного концентрата, вторую – на предварительное смешение с азотной кислотой. Процесс смешения ведут в течение 3-5 минут при отношении CaO/HNO_3 , равном $0,75 - 2,25$. При растворении поддерживают pH равный $2,2 - 4$. Изобретение позволяет извлекать редкоземельные элементы из фосфогипса в виде черного концентрата с 40 высоким содержанием в нем редкоземельных элементов и стабилизировать процесс в промышленных условиях.

Недостатком является техническая сложность представленного способа за счет многостадийности и высокой стоимости процесса за счет использования большого количества кислоты, приводящей, в свою очередь, к низкой рентабельности извлечения 45 РЗЭ.

Известен способ извлечения редкоземельных элементов из фосфогипса по патенту RU 2739409 (19.03.2020). Способ включает обработку фосфогипса раствором карбоната аммония с получением мела, содержащего РЗЭ. Растворение мела проводят в избытке

азотной кислоты 120 – 150 % от стехиометрии с получением пульпы, которую фильтруют от не растворившегося в азотной кислоте остатка, а полученный фильтрат охлаждают до температуры $-10 \div -15$ °С и отделяют скристаллизовавшийся тетрагидрат нитрата кальция. Раствор осаждают щелочным агентом при рН от 0,7 до 1,3 и фильтруют с

5 получением концентрата РЗЭ.

Недостатком данного способа является увеличение энергозатрат, включающих в себя охлаждение фильтрата до температуры $-10 \div -15$ °С, что напрямую влияет на конечную стоимость получаемого концентрата, а также низким содержанием РЗЭ в концентрате (16 %).

10 Наиболее близким техническим решением, выбранным в качестве прототипа, является способ получения концентрированного водного раствора солей, содержащих редкоземельные элементы, извлекаемые из фосфогипса [Nikulin I.S. et.al. Optimization of Technological Parameters for Obtaining a Concentrated Aqueous Solution of Salts Containing Rare Earth Elements Extracted from Phosphogypsum. Journal of Siberian Federal University. Chemistry 2024 17(2), 26.04.2024, с. 177-185.]. Способ включает каскадное выщелачивание

15 фосфогипса (не менее 4 каскадов) и выпаривание полученного после выщелачивания раствора для увеличения содержания в нем редкоземельных элементов. Для проведения каскада используется 2 молярный раствор азотной кислоты. При упаривании раствора концентрата до 90 % концентрация суммы редкоземельных элементов достигает значения

20 43 г/л.

Недостатком данного способа является увеличение затрат на конечный продукт, включающий в себя повышение расхода азотной кислоты (2 молярный раствор HNO_3), а также отсутствие способа возврата азотной кислоты для дальнейшего ее

25 использования.

Задачей изобретения является расширение арсенала способов получения концентрата редкоземельных элементов в растворе при обработке фосфогипса и возвратом азотной

30 кислоты.

Технический результат – решение поставленной задачи за счет создания способа увеличения концентрации редкоземельных элементов в растворе при обработке

35 фосфогипса с возвратом азотной кислоты.

Технический результат предлагаемого изобретения достигается за счет отгонки воды и азотной кислоты из раствора, в котором содержится концентрат редкоземельных элементов. Раствор, в котором содержится концентрат редкоземельных элементов является продуктом каскадной обработки фосфогипса 1,75 молярным раствором

40 азотной кислоты. Суммарное содержание редкоземельных элементов в растворе после осуществления 4-х каскадов составляет не менее 8,5 г/л до процесса упаривания и 43 г/л после процесса упаривания.

Заявленный способ осуществляют в 2 этапа.

На первом этапе проводят каскадное выщелачивание. Сначала просеянный через

45 сито с размером ячейки 0,16 мм фосфогипс в количестве 1 кг постепенно засыпают в 1,75 молярный раствор азотной кислоты объемом 2 л, таким образом получают соотношение твердого вещества к жидкому 1:2. Колбу с полученной смесью погружают в емкость с 14% водным раствором хлорида кальция и нагревают до 110 °С, так как именно при такой концентрации хлорида кальция достигается температура кипения

50 раствора азотной кислоты. После закипания раствора фосфогипса в азотной кислоте, колбу с указанным раствором, погруженную в раствор хлорида кальция, выдерживают в водяной бане из хлорида кальция 10 минут, поскольку выход редкоземельных элементов при дальнейшей обработке не увеличивается, а увеличивается лишь

содержание серы, кальция и фосфора в растворе. После этого горячий раствор фосфогипса в азотной кислоте разделяют на твердую и жидкую фракции. Твердую фракцию - обедненный фосфогипс извлекают путем фильтрования. В оставшуюся жидкую фракцию 1,75 молярный раствор азотной кислоты, обогащенный

5 редкоземельными элементами, засыпают новую партию просеянного фосфогипса в количестве 1 кг и повторяют вышеописанные действия, выполняя вторую каскадную реакцию. Всего выполняется 4 каскадных реакции. С каждой проведенной каскадной реакцией концентрация редкоземельных элементов в жидкой фракции увеличивается и после проведения 4-го каскада достигает 8,5 г/л. Затем жидкую фракцию, обогащенную

10 редкоземельными элементами, охлаждают до комнатной температуры. В процессе охлаждения в растворе в виде осадка выделяется кальций, который удаляется при помощи фильтрации раствора.

На втором этапе оставшуюся охлажденную жидкую фракцию после фильтрации в объеме 2 л упаривают на 90%, с помощью экспериментальной установки, которая

15 поясняется фигурой 1, где:

- 1 – обогащенный редкоземельными элементами концентрированный раствор;
- 2 – нагреваемая сферическая колба;
- 3 – источник тепла;
- 4 – трубка, по которой поднимается пар;
- 20 5 – обратный холодильник;
- 6 – накопительная сферическая колба;
- 7 – раствор азотной кислоты.

Обогащенный редкоземельными элементами концентрированный раствор 1 в объеме 2 л помещают в сферическую колбу 2. За счет источника тепла 3 производят нагрев

25 раствора. После закипания раствора по трубке 4 поднимается пар и конденсируется в обратном холодильнике 5. Сконденсированная жидкость скапливается в накопительной сферической колбе 6. Температуру в колбе 6 доводят до температуры 80-110 °С и в течение 50 минут упаривают обогащенный редкоземельными элементами концентрированный раствор 1 на 90%. При этом в накопительной сферической колбе

30 6 скапливается раствор азотной кислоты 7 с концентрацией не менее 60-65%.

Пример 1. Производят каскадное выщелачивание. Сначала просеянный через сито с размером ячейки 0,16 мм фосфогипс в количестве 1 кг постепенно засыпают в 1,75 молярный раствор азотной кислоты объемом 2 л, таким образом получают соотношение

35 твердого вещества к жидкому 1:2. Колбу с полученной смесью погружают в емкость с 14% водным раствором хлорида кальция, который нагревают до 80-110 °С – температуры кипения раствора азотной кислоты. После закипания раствора фосфогипса в азотной кислоте, колбу с указанным раствором, погруженную в раствор хлорида кальция, выдерживают в водяной бане из хлорида кальция 10 минут, поскольку выход редкоземельных элементов при дальнейшей обработке не увеличивается, а увеличивается

40 лишь содержание серы, кальция и фосфора в растворе. После этого горячий раствор фосфогипса в азотной кислоте разделяют на твердую и жидкую фракции. Твердую фракцию - обедненный фосфогипс извлекают путем фильтрования. В оставшуюся жидкую фракцию 1,75 молярный раствор азотной кислоты, обогащенный редкоземельными элементами, засыпают новую партию просеянного фосфогипса в

45 количестве 1 кг и повторяют вышеописанные действия, выполняя вторую каскадную реакцию. Всего выполняется 4 каскадных реакции. С каждой проведенной каскадной реакцией концентрация редкоземельных элементов в жидкой фракции увеличивается и после проведения 4-го каскада достигает 8,5 г/л. Затем жидкую фракцию, обогащенную

редкоземельными элементами, охлаждают до комнатной температуры. В процессе охлаждения в растворе в виде осадка выделяется кальций, который удаляется при помощи фильтрации раствора. Обогащенный редкоземельными элементами концентрированный раствор 1 в объеме 2 л, находящийся в колбе 2, нагревают до температуры 80 °С, затем в течение 50 минут раствор 1 упаривают. За это время раствор 1 упаривается на 50%. В оставшемся упаренном растворе концентрация редкоземельных элементов составляет 12 г/л, рН раствора достигает значения 2. Для дальнейшего извлечения редкоземельных элементов из раствора в виде гидроксидов, потребуется 2 л 2 молярного раствора NaOH. В накопительной сферической колбе 6 скапливается вода.

Данный температурный режим отгонки не является целесообразным, ввиду низких показателей концентрации редкоземельных элементов и рН.

Пример 2. Производят каскадное выщелачивание по способу, описанному в примере 1. Обогащенный редкоземельными элементами концентрированный раствор 1 в объеме 2 л, находящийся в колбе 2, нагревают до температуры 100 °С, затем в течение 50 минут раствор 1 упаривают. За это время раствор 1 упаривается на 70%. В оставшемся упаренном растворе концентрация редкоземельных элементов составляет 20 г/л, рН раствора достигает значения 3,5. Для дальнейшего извлечения редкоземельных элементов из раствора в виде гидроксидов, потребуется 1,6 л 2 молярного раствора NaOH. В накопительную сферическую колбу 6 скапливается преимущественно вода с примесью азотной кислоты не более 30%.

Данный температурный режим отгонки также не является целесообразным, ввиду низких показателей концентрации редкоземельных элементов и рН.

Пример 3. Производят каскадное выщелачивание по способу, описанному в примере 1. Обогащенный редкоземельными элементами концентрированный раствор 1 в объеме 2 л, находящийся в колбе 2, нагревают до температуры 110 °С, затем в течение 50 минут раствор 1 упаривают. За это время раствор 1 упаривается на 90%. В оставшемся упаренном растворе концентрация редкоземельных элементов составляет 43 г/л, рН раствора достигает значения 5. Для дальнейшего извлечения редкоземельных элементов из раствора в виде гидроксидов, потребуется 1,3 л 2 молярного раствора NaOH. В накопительную сферическую колбу 6 скапливается водный раствор азотной кислоты с концентрацией не менее 60%, что является целесообразным, так как затраты на кислоту составляют весомую часть от общих затрат по получению концентрата редкоземельных элементов из фосфогипса. Данный раствор азотной кислоты можно в дальнейшем использовать для получения 1,75 молярного раствора азотной кислоты для каскадных реакций.

Таким образом, изобретение реализует техническую задачу, обеспечивая способ повышения концентрации редкоземельных элементов в растворе 43 г/л и возврата 60-65% азотной кислоты с помощью упаривания. Уменьшение кислотности раствора за счет выпаривания азотной кислоты также благоприятно сказывается на дальнейшем осаждении редкоземельных элементов, так как чем меньше кислотность раствора, тем меньше нужно NaOH для дальнейшего осаждения гидроксидов редкоземельных элементов, что снижает стоимость увеличения концентрации редкоземельных элементов в растворе.

(57) Формула изобретения

Способ получения концентрата редкоземельных элементов в растворе при обработке фосфогипса, включающий 2 этапа, при этом на первом этапе производят каскадное

выщелачивание, при котором просеянный через сито с размером ячейки 0,16 мм фосфогипс засыпают в раствор азотной кислоты, нагревают до температуры кипения раствора азотной кислоты и выдерживают 10 мин, после этого горячий раствор фосфогипса в азотной кислоте разделяют на твердую и жидкую фракции путем 5 фильтрования, в оставшуюся жидкую фракцию раствора азотной кислоты, обогащенного редкоземельными элементами, засыпают новую партию просеянного фосфогипса, причем таким образом выполняют 4 каскадные реакции выщелачивания, затем жидкую фракцию, обогащенную редкоземельными элементами, охлаждают до 10 комнатной температуры и производят фильтрацию раствора для удаления осадка в виде кальция, далее на втором этапе оставшуюся охлажденную жидкую фракцию после фильтрации упаривают на 90 %, с получением водного раствора азотной кислоты и раствора редкоземельных элементов с концентрацией 43 г/л, отличающийся тем, что фосфогипс засыпают в 1,75 молярный раствор азотной кислоты при соотношении 15 твердого вещества к жидкому 1:2, при этом нагрев фосфогипса в растворе азотной кислоты осуществляют на водяной бане, содержащей 14 % водный раствор хлорида кальция, новую партию просеянного фосфогипса засыпают в оставшуюся жидкую фракцию 1,75 молярного раствора азотной кислоты, обогащенного редкоземельными 20 элементами, при соотношении твердого вещества к жидкому 1:2, упаривание охлажденной жидкой фракции осуществляют в течение 50 мин при температуре 110°C, при этом получают раствор редкоземельных элементов с рН, равным 5.

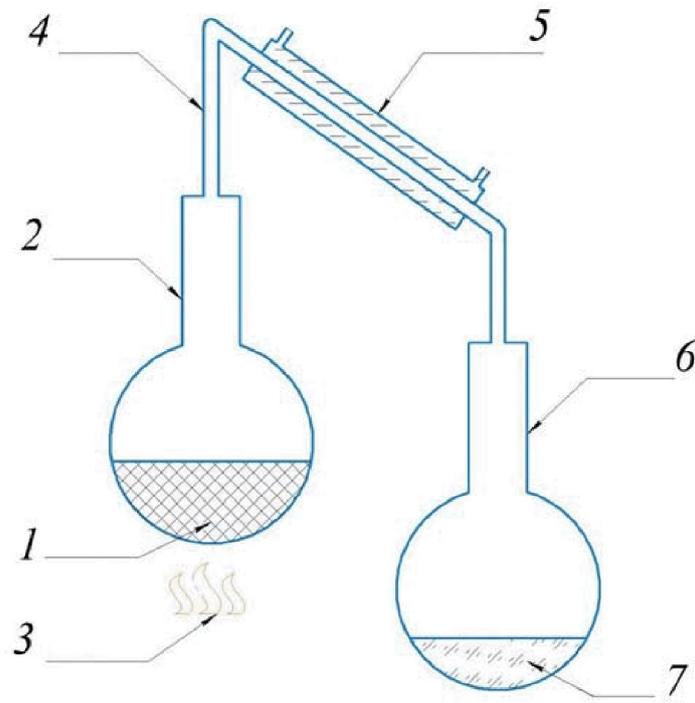
25

30

35

40

45



Фиг.1