



(51) МПК
C22B 59/00 (2006.01)
C01F 17/10 (2020.01)
C22B 3/08 (2006.01)
B09B 3/70 (2022.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК
C22B 59/00 (2025.08); C01F 17/10 (2025.08); C22B 3/08 (2025.08); B09B 3/70 (2025.08); Y02P 10/20 (2025.08)

(21)(22) Заявка: 2025107044, 25.03.2025
(24) Дата начала отсчета срока действия патента: 25.03.2025
Дата регистрации: 21.10.2025
Приоритет(ы):
(22) Дата подачи заявки: 25.03.2025
(45) Опубликовано: 21.10.2025 Бюл. № 30
Адрес для переписки: 308015, г. Белгород, ул. Победы, 85, ФГАОУ ВО "НИУ "БелГУ", Крылова Анна Сергеевна

(72) Автор(ы):
Никулин Иван Сергеевич (RU),
Вязьмин Виталий Владимирович (RU),
Никуличева Татьяна Борисовна (RU),
Тельпова Ольга Александровна (RU),
Милостной Даниил Николаевич (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), p. 177-185. RU 2293781 C1, 20.02.2007. RU 2167105 C1, 20.05.2001. US 12139775 B2, 12.11.2024. ZA 805318 B, (см. прод.)

(54) Способ получения концентрата редкоземельных элементов из фосфогипса

(57) Реферат:

Изобретение относится к химической промышленности и к охране окружающей среды и может быть использовано при утилизации отходов, представляющих собой фосфогипс, который содержит редкоземельные элементы (РЗЭ). На первом этапе проводят гранулометрическое распределение фосфогипса с выделением фракции 0,1 мм и меньше, затем осуществляют выщелачивание в две стадии. На первой стадии просеянный фосфогипс засыпают в 15%-ный раствор серной кислоты при соотношении Т:Ж=1:1,8, нагревают смесь до температуры 70°С и перемешивают её в течение 25-30 мин, затем охлаждают до комнатной

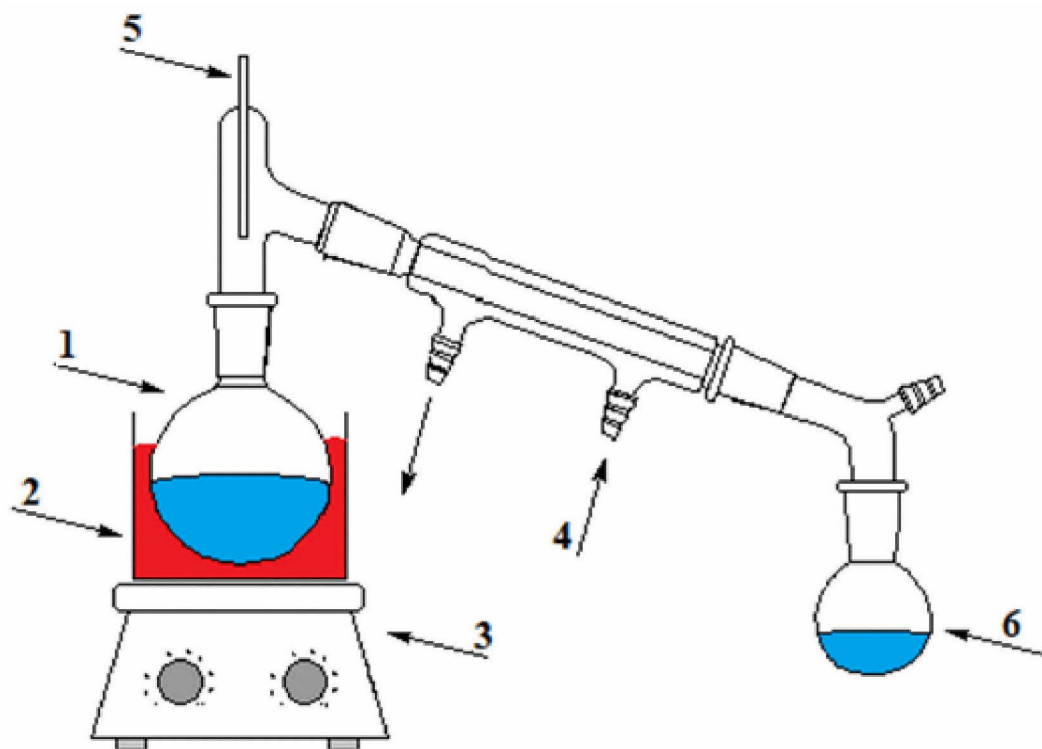
температуры и разделяют на твёрдую и жидкую фракции. На второй стадии в оставшуюся после разделения жидкую фракцию добавляют новую партию просеянного фосфогипса и кристаллы двойных сульфатов натрия в соотношении 18 г/л раствора и полученную смесь подвергают обработке, как на первой стадии. Охлаждённый и отфильтрованный раствор направляют на второй этап, где его доводят до кипения для проведения первой перегонки с получением сконденсированной жидкости, которую нагревают до кипения и подвергают второй перегонке. Раствор второй перегонки нагревают до 100°С и выпаривают воду на 90% с получением

RU 2 848 741 C1

RU 2 848 741 C1

целевого продукта – концентрата РЗЭ. Изобретение позволяет утилизировать отходы фосфогипса и использовать их в качестве сырья

при получении раствора с суммарной концентрацией РЗЭ 31 г/л. 1 ил., 3 пр.



Фиг.1

(56) (продолжение):

26.08.1981. CN 101597688 A, 09.12.2009. XIAOSHENG YANG et al. Phosphogypsum Processing for Rare Earths Recovery - A Review, Natural Resources, 2019, 10, p. 325-336.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.

C22B 59/00 (2006.01)

C01F 17/10 (2020.01)

C22B 3/08 (2006.01)

B09B 3/70 (2022.01)

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(52) CPC

C22B 59/00 (2025.08); C01F 17/10 (2025.08); C22B 3/08 (2025.08); B09B 3/70 (2025.08); Y02P 10/20 (2025.08)

(21)(22) Application: 2025107044, 25.03.2025

(24) Effective date for property rights:
25.03.2025

Registration date:
21.10.2025

Priority:

(22) Date of filing: 25.03.2025

(45) Date of publication: 21.10.2025 Bull. № 30

Mail address:

308015, g. Belgorod, ul. Pobedy, 85, FGAOU VO
"NIU "BelGU", Krylova Anna Sergeevna

(72) Inventor(s):

Nikulin Ivan Sergeevich (RU),
Viazmin Vitalii Vladimirovich (RU),
Nikulicheva Tatiana Borisovna (RU),
Telpova Olga Aleksandrovna (RU),
Milostnoi Daniil Nikolaevich (RU)

(73) Proprietor(s):

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

(54) METHOD FOR OBTAINING A CONCENTRATE OF RARE EARTH ELEMENTS FROM PHOSPHOGYPSUM

(57) Abstract:

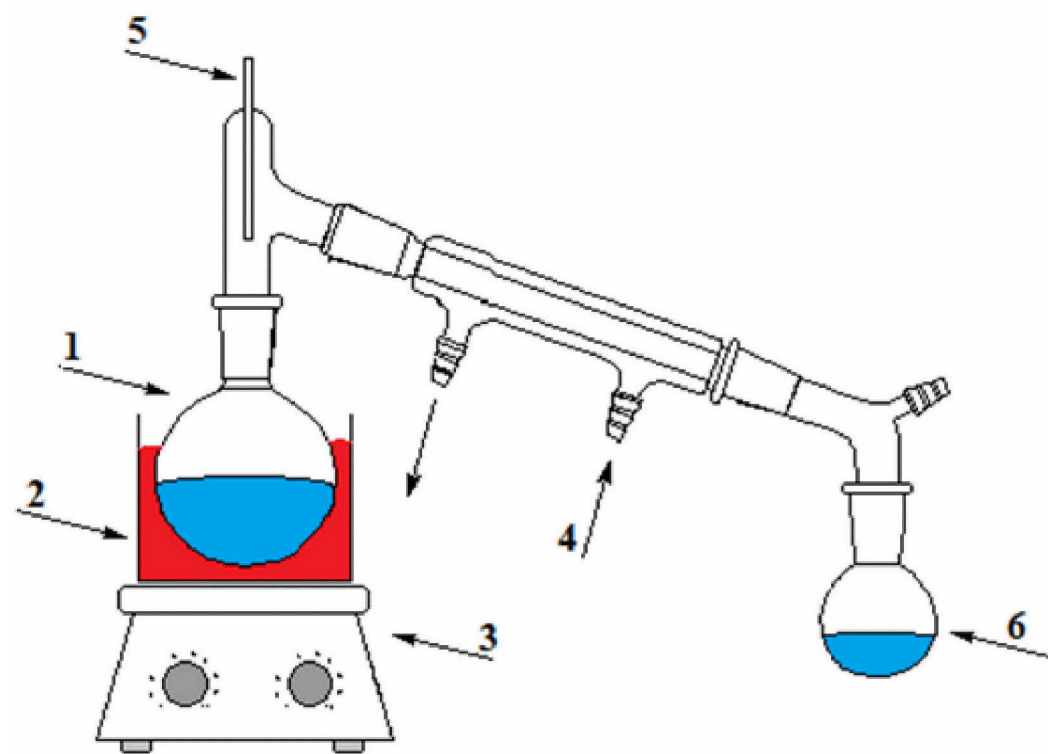
FIELD: chemical industry and environmental protection.

SUBSTANCE: invention can be used in the disposal of waste consisting of phosphogypsum containing rare earth elements (REE). In the first stage, the phosphogypsum is granulated, separating out the fraction of 0.1 mm and smaller, then leaching is carried out in two stages. In the first stage, the sieved phosphogypsum is poured into a 15% sulphuric acid solution with a T:W ratio of 1:1.8, the mixture is heated to a temperature of 70°C and stirred for 25-30 minutes, then cooled to room temperature and separated into solid and liquid fractions. In the second stage, a new batch of sieved phosphogypsum and double sodium

sulphate crystals is added to the liquid fraction remaining after separation at a ratio of 18 g/l of solution, and the resulting mixture is treated as in the first stage. The cooled and filtered solution is sent to the second stage, where it is brought to a boil for the first distillation to obtain a condensed liquid, which is heated to boiling and subjected to a second distillation. The solution from the second distillation is heated to 100°C and 90% of the water is evaporated to obtain the target product – REE concentrate.

EFFECT: phosphogypsum waste to be utilised and used as a raw material in the production of a solution with a total REE concentration of 31 g/l.

1 cl, 1 dwg, 3 ex



Фиг.1

Предлагаемое изобретение относится к химической промышленности, в частности к получению концентратов редкоземельных элементов (РЗЭ) из фосфогипса. Основным сырьем для этого служит фосфогипс, который образуется в качестве побочного продукта при производстве фосфорной кислоты. Данный способ позволяет утилизировать отходы и сократить экологический ущерб, одновременно обеспечивая высокую чистоту конечного продукта.

Фосфогипс представляет собой значительный объем отходов, возникающих при производстве фосфорной кислоты, которая находит широкое применение в пищевой, химической и других отраслях промышленности [Опарин В.Н., Состояние и проблемы минерально-сырьевой базы твердых полезных ископаемых России / В.Н. Опарин, А.М. Фрейдин, А.П. Тапсиев // Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых. - 2013. - № 4. - С. 173-181]. Объемы отвалов фосфогипса увеличиваются ежегодно, занимая сегодня сотни квадратных километров неиспользованных территорий по всему миру. В связи с этим, комплексная переработка фосфогипса становится крайне важной задачей для эффективного использования природных ресурсов [Твердов А.А., Проблемы комплексного использования минерально-сырьевых ресурсов и освоения техногенных месторождений / А.А. Твердов, А.В. Жура, М.А. Соколова // Рациональное освоение недр. - 2013. - № 5. - С. 44-48].

Существуют различные способы получения концентрата РЗЭ из фосфогипса и представляют собой способы получения концентрата путем экстракции органическими растворителями. Предлагаемый способ включает в себя процесс использования специальных химических соединений, называемых экстрагентами, которые способны избирательно извлекать РЗЭ из фосфогипса. Одним из ключевых преимуществ данного способа является возможность избирательного извлечения РЗЭ без необходимости обработки большого количества сопутствующих веществ. Кроме того, экстракты могут быть многократно использованы, что снижает затраты на производство и уменьшает воздействие на окружающую среду. Также существует сорбционный способ извлечения РЗЭ из фосфогипса. Сорбционный способ является одним из наиболее перспективных способов получения концентрата редкоземельных элементов (РЗЭ) из фосфогипса. Этот способ основывается на способности определенных сорбентов избирательно поглощать РЗЭ из водных растворов, полученных в результате предварительной обработки фосфогипса.

Известен способ извлечения редкоземельных элементов из фосфогипса по патенту RU 2689631 (28.05.2019). Способ включает приготовление пульпы из измельченного предварительно обогащенного фосфогипса при соотношении массы фосфогипса к объему воды равном 1:(1,8-3,0) и сорбцию редкоземельных элементов, которую проводят с использованием гелевого сильнокислотного сульфокатионита в H^+ -форме при соотношении массы ионита к массе фосфогипса равной 1:(1-3) на двух ступенях при времени контакта фаз на ступени 3,5-4,0 часа.

Недостатком этого способа является низкая эффективность из-за необходимости применения дополнительного компонента (сорбента) и сложной технологии сорбционно-десорбционного извлечения редкоземельных элементов.

Известен способ извлечения редкоземельных элементов из фосфогипса по патенту RU 2412265 (20.02.2011). Способ включает в себя кислотную экстракцию соединений РЗЭ из фосфогипса, отделение нерастворимого осадка кристаллического гипса от экстракционного раствора и извлечение из экстракционного раствора соединений РЗЭ, в котором кислотную экстракцию ведут раствором смеси серной и азотной кислот в соотношении от 3,2 до 1,2, с концентрацией от 1 до 3% мас., при соотношении Ж:Т от

4 до 5, в течение от 8 до 12 мин при одновременном гидроакустическом воздействии с помощью роторно-пульсационного аппарата на перемешиваемую экстракционную суспензию. Извлечение соединений РЗЭ из экстракционного раствора проводят катионно-обменной сорбцией путем пропускания экстракционного раствора через катионно-обменный фильтр. Экстракционный раствор после извлечения из него РЗЭ подвергают регенерации и возвращают на стадию кислотной экстракции.

Недостатком технологии является необходимость нейтрализации кислот, образуя значительные объемы оборотных растворов и большое количество сточных вод, кроме того, технология сорбционного извлечения и переработки десорбата сложна.

Известен способ извлечения редкоземельных элементов из фосфогипса по патенту RU 2458999 (20.08.2012). Способ представляет собой выщелачивание фосфогипса раствором серной кислоты концентрации 1-5% масс., с переводом фосфора и РЗЭ в раствор и получением отмытого от примесей осадка гипса, который нейтрализуют основным соединением кальция. Затем ведут извлечение РЗЭ из раствора сорбцией с использованием сульфокатионита в водородной или аммонийной форме с последующей десорбцией РЗЭ раствором сульфата аммония. После десорбции в полученный десорбат вводят аммиак или карбонат аммония с осаждением и отделением гидроксидного или карбонатного концентрата РЗЭ. Извлечение РЗЭ средней и иттриевой групп в концентраты составляет соответственно 41-67,0% и 28-51,4%.

Недостатком данного способа является низкая эффективность извлечения редкоземельных элементов из фосфогипса, что делает этот метод экономически нецелесообразным.

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 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 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 необходимость проведения не менее 4 стадий выщелачивания азотной кислоты.

Задачей изобретения является расширение арсенала способов получения редкоземельных элементов из фосфогипса с помощью двухстадийного выщелачивания серной кислотой.

Технический результат - решение поставленной задачи за счет создания способа получения концентрата редкоземельных элементов из фосфогипса путем двухстадийного процесса выщелачивания серной кислотой, что позволит повысить эффективность данного процесса, обеспечивая при этом концентрацию извлеченных из фосфогипса редкоземельных элементов 31 г/л и pH раствора 4.

Технический результат предлагаемого изобретения достигается за счет выпаривания воды и серной кислоты из раствора, в котором содержится концентрат редкоземельных элементов. Концентрат редкоземельных элементов извлекается из раствора, который образуется в процессе последовательной обработки фосфогипса 15%-ным раствором

серной кислоты. После выполнения двух стадий выщелачивания суммарная концентрация редкоземельных элементов в растворе составляет 6,1 г/л до этапа выпаривания воды из раствора и 31 г/л после него.

Заявленный способ осуществляют в 2 этапа.

- 5 На первом этапе производят двухстадийное выщелачивание. Сначала проводят гранулометрическое распределение фосфогипса по фракциям, выделив фракцию 0,1 мм и меньше, фосфогипс в количестве 1000 г постепенно засыпают в 15%-ный раствор серной кислоты объемом 1800 мл, таким образом получают соотношение твердого вещества к жидкому 1:1,8. После этого производят первую стадию выщелачивания:
10 колбу с полученной смесью нагревают до 70°C, после достижения температуры смесь начинают перемешивать в течение 25-30 минут, поскольку при времени выщелачивания менее 25 минут не достигается рациональной степени растворения РЗЭ, а при времени выщелачивания более 30 минут начинается спонтанная кристаллизация двойных сульфитов из раствора РЗЭ, а также увеличивается концентрация серы, фосфора и
15 кальция в растворе. То есть, при продолжительности выщелачивания равной 25-30 минут обеспечивается рациональная степень растворения без образования двойных сульфитов из раствора. После этого полученную смесь разделяют на твердую и жидкую фракцию. Твердую фракцию - обедненный фосфогипс после процесса фильтрации. Жидкую фракцию - 15%-ный раствор серной кислоты, содержащий РЗЭ, используют
20 на второй стадии выщелачивания РЗЭ с помощью кислоты. Для этого берут 15%-ный раствор серной кислоты, содержащий РЗЭ, в объеме 1450 мл, в который добавляют 350 мл серной кислоты для получения суммарного объема 1800 мл. После чего в раствор добавляют новую партию просеянного фосфогипса в количестве 1000 г, а также в раствор добавляют кристаллы двойных сульфатов натрия в соотношении 18 г/л
25 раствора, в результате чего увеличивается скорость и степень выщелачивания РЗЭ из фосфогипса, и повторяют вышеописанные действия, выполняя вторую стадию выщелачивания. После проведения второй стадии выщелачивания концентрация РЗЭ в растворе достигает 6,1 г/л. После чего раствор охлаждают до комнатной температуры, в процессе охлаждения выпадает осадок. Осадок убирают с помощью фильтрации.
30 На втором этапе оставшуюся охлажденную жидкую фракцию после фильтрации в объеме 1500 мл подвергают процессу выпаривания воды на 90%, с помощью экспериментальной установки, которая поясняется фигурой 1, где:

1 - обогащенный редкоземельными элементами концентрированный раствор в сферической колбе;

- 35 2 - нагреваемый стакан;
3 - нагревательная плита;
4 - обратный холодильник;
5 - термометр;
6 - накопительная сферическая колба.

- 40 Обогащенный редкоземельными элементами концентрированный раствор в сферической колбе 1 в объеме 1500 мл помещают в нагреваемый стакан, наполненный водой, 2 для равномерного нагрева за счет непрямого источника тепла. С помощью нагревательной плиты 3, производят нагрев стакана 2. После закипания раствора в сферической колбе 1 по трубке поднимается пар и конденсируется в обратном
45 холодильнике 4, температуру пара контролируют с помощью термометра 5. Сконденсированная жидкость скапливается в накопительной сферической колбе 6, которую повторно нагревают по описанной выше схеме, в ходе чего получается раствор с низким содержанием фосфора, серы, кальция. После чего раствор второй перегонки

подвергают нагреву до 100°C и производят выпаривание воды на 90% с целью увеличения концентрации РЗЭ в растворе до 31 г/л.

Пример 1. Производят двухстадийное выщелачивание серной кислотой.

Сначала проводят гранулометрическое распределение фосфогипса по фракциям, выделив фракцию 0,1 мм и меньше, фосфогипс в количестве 1000 г постепенно засыпают в 10%-ный раствор серной кислоты объемом 1800 мл, таким образом получают соотношение твердого вещества к жидкому 1:1,8. После этого производят первую стадию выщелачивания: колбу с полученной смесью нагревают до 70°C, после достижения температуры смесь начинают перемешивать в течение 25-30 минут. После этого полученную смесь разделяют на твердую и жидкую фракцию. Твердую фракцию - обедненный фосфогипс после процесса фильтрации. Жидкую фракцию - 10%-ный раствор серной кислоты, содержащий РЗЭ, используют на второй стадии выщелачивания РЗЭ с помощью кислоты. Для этого берут 10%-ный раствор серной кислоты, содержащий РЗЭ, в объеме 1450 мл в который добавляют 350 мл серной кислоты для получения суммарного объема 1800 мл. После чего в раствор добавляют новую партию просеянного фосфогипса в количестве 1000 г, а также в раствор добавляют кристаллы двойных сульфатов натрия в соотношении 18 г/л раствора, в ходе чего увеличивается скорость и степень выщелачивания РЗЭ из фосфогипса и повторяют вышеописанные действия, выполняя вторую стадию выщелачивания. После проведения второй стадии выщелачивания концентрация РЗЭ в растворе достигает 6,1 г/л. После чего раствор охлаждают до комнатной температуры, в процессе охлаждения выпадает осадок. Осадок убирают с помощью фильтрации.

На втором этапе оставшуюся охлажденную жидкую фракцию после фильтрации в объеме 1500 мл подвергают процессу выпаривания воды на 90%, с помощью экспериментальной установки.

Обогащенный редкоземельными элементами концентрированный раствор в сферической колбе 1 в объеме 1500 мл помещают в нагреваемый стакан, наполненный водой, 2 для равномерного нагрева за счет непрямого источника тепла. С помощью нагревательной плиты 3 производят, нагрев стакана 2. После закипания раствора в сферической колбе 1 по трубке поднимается пар и конденсируется в обратном холодильнике 4, температуру пара контролируют с помощью термометра 5. Сконденсированная жидкость скапливается в накопительной сферической колбе 6, которую повторно нагревают по описанной выше схеме, в ходе чего получается раствор с низким содержанием фосфора, серы, кальция. После чего раствор второй перегонки подвергают нагреву до 70°C и производят выпаривание воды на 50% с целью увеличения концентрации РЗЭ в растворе до 16,1 г/л. Для дальнейшего извлечения редкоземельных элементов из раствора в виде гидроксидов, потребуется 3000 мл 1,5-молярного раствора КОН.

Данный режим выщелачивания является не целесообразным, ввиду низких показателей концентрации редкоземельных элементов и pH.

Пример 2. Производят двухстадийное выщелачивание серной кислотой по способу, описанному в примере 1. Отличие состоит в том, что, для выщелачивания используют 13%-ный раствор серной кислоты. В результате проведения двух стадий выщелачивания получают обогащенный редкоземельными элементами концентрированный раствор в объеме 1500 мл.

Обогащенный редкоземельными элементами концентрированный раствор в сферической колбе 1 в объеме 1500 мл помещают в нагреваемый стакан, наполненный водой, 2 для равномерного нагрева за счет непрямого источника тепла. С помощью

нагревательной плиты 3 производят, нагрев стакана 2. После закипания раствора в сферической колбе 1 по трубке поднимается пар и конденсируется в обратном холодильнике 4, температуру пара контролируют с помощью термометра 5.

Сконденсированная жидкость скапливается в накопительной сферической колбе 6, которую повторно нагревают по описанной выше схеме, в ходе чего получается раствор с низким содержанием фосфора, серы, кальция. После чего раствор второй перегонки подвергают нагреву до 90 °С и выпаривают воду на 75%. В выпаренном растворе концентрация редкоземельных элементов увеличивается до 23,2 г/л, рН раствора достигает значения 2,5. Для дальнейшего извлечения редкоземельных элементов из раствора потребуется 2500 мл 1,5-молярного раствора КОН.

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

Пример 3. Производят двухстадийное выщелачивание серной кислотой по способу, описанному в примере 1. Отличие состоит в том, что, для выщелачивания используют 15%-ный раствор серной кислоты. В результате проведения двух стадий выщелачивания получают обогащенный редкоземельными элементами концентрированный раствор в объеме 1500 мл. Обогащенный редкоземельными элементами концентрированный раствор в сферической колбе 1 в объеме 1500 мл помещают в нагреваемый стакан, наполненный водой, 2 для равномерного нагрева за счет непрямого источника тепла. С помощью нагревательной плиты 3 производят, нагрев стакана 2. После закипания раствора в сферической колбе 1 по трубке поднимается пар и конденсируется в обратном холодильнике 4, температуру пара контролируют с помощью термометра 5. Сконденсированная жидкость скапливается в накопительной сферической колбе 6, которую повторно нагревают по описанной выше схеме, в ходе чего получается раствор с низким содержанием фосфора, серы, кальция. После чего раствор второй перегонки подвергают нагреву до 100°С, и выпаривают воду на 90%. В выпаренном растворе концентрация редкоземельных элементов увеличивается до 31 г/л, рН раствора достигает значения 4. Для дальнейшего извлечения редкоземельных элементов из раствора потребуется 1500 мл 1,5 молярного раствора КОН.

Данный режим выщелачивания является целесообразным, вследствие высоких показателей концентрации РЗЭ в растворе, а также высокого РН, что в дальнейшем облегчит задачу перевода РЗЭ в гидроксиды.

Таким образом, изобретение реализует техническую задачу, обеспечивая способ получения редкоземельных элементов из фосфогипса в растворе до 31 г/л. Уменьшение кислотности раствора достигается за счет выпаривания 15%-ного раствора серной кислоты. Для дальнейшего осаждения будет необходимо меньшее количество КОН.

(57) Формула изобретения

Способ получения концентрата редкоземельных элементов (РЗЭ) из фосфогипса, включающий два этапа, на первом из которых проводят гранулометрическое распределение фосфогипса для выделения необходимой фракции, затем осуществляют выщелачивание в несколько стадий, для чего просеянный фосфогипс засыпают в раствор кислоты при соотношении твёрдого вещества к жидкому 1:1,8, колбу с полученной смесью нагревают, смесь перемешивают, охлаждают до комнатной температуры и разделяют на твёрдую и жидкую фракцию, а второй этап включает процесс выпаривания воды на 90% из раствора, полученного на первом этапе, с целью увеличения в нём концентрации РЗЭ, отличающийся тем, что выделяют необходимую фракцию фосфогипса 0,1 мм и меньше, выщелачивание проводят в две стадии, на первой стадии используют

15%-ный раствор серной кислоты, нагревание проводят до температуры 70°C, а перемешивание - в течение 25-30 мин; на второй стадии выщелачивания в оставшуюся после разделения жидкую фракцию, представляющую собой раствор кислоты, содержащий РЗЭ, добавляют новую партию просеянного фосфогипса, а также кристаллы двойных сульфатов натрия в соотношении 18 г/л раствора и повторяют вышеописанные действия, при этом направляемый на второй этап охлаждённый и отфильтрованный раствор, содержащий РЗЭ, доводят до кипения и проводят первую перегонку, сконденсированную жидкость нагревают до кипения для проведения второй перегонки, а раствор второй перегонки нагревают до 100°C и проводят указанный процесс выпаривания воды.

15

20

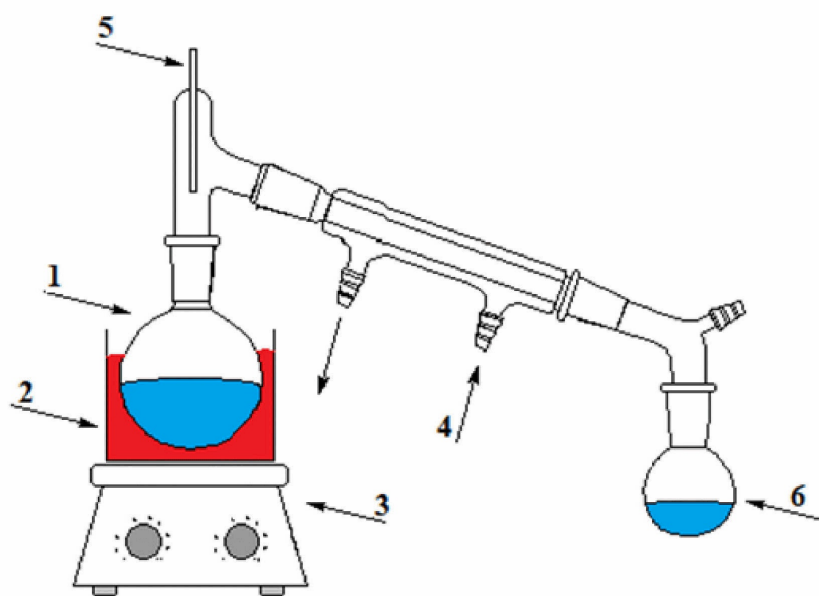
25

30

35

40

45



Фиг.1