



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК

C22B 59/00 (2025.05); C01F 17/10 (2025.05); C22B 3/06 (2025.05); C22B 3/44 (2025.05)

(21)(22) Заявка: 2024137631, 13.12.2024

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
13.12.2024Дата регистрации:
05.09.2025

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 13.12.2024

(45) Опубликовано: 05.09.2025 Бюл. № 25

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: Воробьев Н.И. и др. Извлечение
редкоземельных элементов из фосфогипса с
применением азотной кислоты. Труды
Белорусского государственного
технологического университета. Химия и
химическая технология, 1997, с. 114-119.
NIKULIN I.S. et.al. Optimization of
Technological Parameters for Obtaining a
Concentrated Aqueous Solution of Salts
Containing Rare (см. прод.)

(54) Способ уменьшения вредных примесей в концентрате, содержащем редкоземельные металлы

(57) Реферат:

Изобретение относится к химической промышленности, в частности к получению металлического церия из фосфогипса, являющегося отходом производства фосфорной кислоты. Способ включает прокаливание в печи концентрата, содержащего редкоземельные металлы, в виде продукта обработки фосфогипса. Прокаленный концентрат обрабатывают 1,5% раствором HCl. Нерастворенный осадок отфильтровывают и промывают на фильтре медленной фильтрации дистиллированной водой температурой 90-95°C. Из полученного фильтрата

осаждают осадок 1,75 молярным раствором NaOH до pH 9,5. Промывают осадок и сушат в сушильном шкафу при температуре 200°C до постоянства массы. При этом получают в нерастворенном осадке и осадке, осажденном из фильтрата, суммарное содержание редкоземельных металлов, составляющее не менее 63,2%, из которых 61,9% приходится на металлический церий. Обеспечивается уменьшения вредных примесей в концентрате, содержащем редкоземельные металлы. 1 табл., 1 пр.

(56) (продолжение):

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. US 10041147 B2, 07.08.2018. RU 2573905 C1, 27.01.2016. RU 2509726 C2, 20.03.2014.

R U 2 8 4 6 4 5 0 C 1

R U 2 8 4 6 4 5 0 C 1



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.
C22B 59/00 (2006.01)
C01F 17/10 (2020.01)
C22B 3/06 (2006.01)
C22B 3/44 (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC
C22B 59/00 (2025.05); C01F 17/10 (2025.05); C22B 3/06 (2025.05); C22B 3/44 (2025.05)

(21)(22) Application: **2024137631, 13.12.2024**

(24) Effective date for property rights:
13.12.2024

Registration date:
05.09.2025

Priority:

(22) Date of filing: **13.12.2024**

(45) Date of publication: **05.09.2025** Bull. № 25

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 REDUCING HARMFUL IMPURITIES IN A CONCENTRATE CONTAINING RARE-EARTH METALS**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to chemical industry, particularly to production of cerium metal from phosphogypsum, which is a waste from production of phosphoric acid. Method involves calcination in a furnace of a concentrate which contains rare-earth metals in form of a product of phosphogypsum treatment. Calcined concentrate is treated with 1.5 % HCl solution. Undissolved precipitate is filtered and washed on slow filtration filter with distilled water

temperature 90-95 °C. Obtained filtrate is precipitated with 1.75 molar NaOH solution to pH 9.5. Sediment is washed and dried in drying cabinet at temperature 200 °C until mass is constant. Total content of rare-earth metals in the undissolved precipitate and the precipitate precipitated from the filtrate is not less than 63.2 %, 61.9 % of which is in cerium metal.

EFFECT: reduced harmful impurities in concentrate containing rare-earth metals.

1 cl, 1 tbl, 1 ex

RU 2 846 450 C1

RU 2 846 450 C1

Предлагаемое изобретение относится к химической промышленности, в частности к получению металлического церия из фосфогипса, являющегося отходом производства фосфорной кислоты.

Фосфогипс является неизбежным крупнотоннажным отходом производства фосфорной кислоты, которая активно используется 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]. Количество отвалов фосфогипса растет с каждым годом, и сегодня они занимают огромные площади в сотни квадратных километров неиспользуемых земель по всему миру. Поэтому комплексная переработка фосфогипса чрезвычайно важна и актуальна для рационального 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].

Использование фосфогипса в чистом виде в качестве сырья для производства строительных материалов и минеральных удобрений нерационально, а иногда и невозможно, поэтому создание безотходной технологии комплексной переработки является важной научной и экономической задачей. Одним из коммерческих продуктов переработки фосфогипса могут быть редкоземельные металлы (РЗМ). В фосфогипсе РЗМ содержатся в количестве 0,1 - 0,5 % по массе в зависимости от исходного сырья. Это в несколько раз меньше, чем в содержащих их горных породах, однако удобство заключается в том, что фосфогипс не нужно добывать из земной породы. Комплексная переработка фосфогипса может быть реализована рядом с производством фосфорной кислоты, что рационально, так как можно использовать существующие мощности готового предприятия.

Известен способ извлечения РЗМ при комплексной переработке фосфогипса, получаемого при сернокислотной переработке апатитового концентрата на минеральные удобрения по патенту RU 2 337 879, дата рег. 06.06.2007. Осуществляют выщелачивание фосфогипса 22-30 % раствором серной кислоты в течение 20-25 минут при соотношении Т : Ж (твёрдое : жидкое) = 1,8 - 2 с переводом фосфора и лантаноидов в пересыщенный по лантаноидам раствор выщелачивания и получением осадка гипса. Осадок гипса отделяют от раствора выщелачивания. Из раствора выщелачивания кристаллизацией выделяют концентрат лантаноидов. Степень извлечения редкоземельных металлов в концентрат составила 68,5 %. Недостатками способа являются большой расход реагентов, поскольку первоначально обрабатывается серной кислотой вся масса фосфогипса; содержание РЗМ в получаемом химическом концентрате не превышает 30 %, что предполагает дополнительные операции концентрирования РЗМ и очистки от нередкоземельных примесей. Это делает процесс получения редкоземельных металлов многоступенчатым и, как следствие, снижает эффективность процесса получения редкоземельной продукции.

Известен способ извлечения РЗМ из фосфогипса, предварительно отмытого от фосфора по патенту RU 2 416 654, дата рег. 10.11.2009. Фосфогипс, содержащий 0,52 мас. % Ln_2O_3 и 0,23 мас. % P_2O_5 , обрабатывают раствором H_2SO_4 с концентрацией 15-250 г/л методом кучного выщелачивания. Выщелачивание ведут раствором серной кислоты по замкнутому циклу, включающему в себя перевод редкоземельных металлов из фосфогипса в раствор с последующим концентрированием их на катионите и возвращением в оборотный цикл выщелачивания раствора серной кислоты. Процесс

ведут до вымывания из фосфогипса 80 % редкоземельных металлов от их исходного содержания. Продукционный раствор подают на стадию сорбционного концентрирования. Получают редкоземельный концентрат с содержанием редкоземельных металлов не менее 60 %. Недостатками этого способа являются продолжительность во времени процесса кучного выщелачивания и применение для получения концентратов РЗЭ процессов сорбции. Введение сорбционного передела усложняет аппаратную схему выделения РЗМ и удорожает процесс получения РЗМ продукции.

Известен способ извлечения редкоземельных металлов путем обработки фосфогипса азотной кислотой с добавлением нитрата кальция при $T : Ж$ (твёрдое : жидкое) = 1 : (2-3) по патенту RU 2 258 036, дата рег. 09.06.2004, МПК C01F 11/00. По данному способу получают азотнокислые растворы с содержанием РЗМ 1 - 1,3 г/л, которые с целью концентрирования РЗМ и очистки их от не редкоземельных примесей направляются на экстракционный передел. Экстракция проводится органическими реагентами - разветвленными фосфорорганическими соединениями. Недостатком этого способа является введение передела экстракции. Невозможность использования бедных по РЗМ растворов для извлечения РЗМ без операций концентрирования потребует дополнительных затрат времени, реагентов, оборудования и энергоресурсов. Кроме того, использование органических реагентов требует глубокой очистки от них водных растворов, поступающих в производство удобрений, для предотвращения возможности создания взрывоопасной ситуации на стадиях упаривания и сушки.

В качестве наиболее близкого аналога принят способ переработки концентрата, содержащего редкоземельные металлы, в виде продукта обработки фосфогипса, раскрытый в ВОРОБЬЕВ Н.И. и др. Извлечение редкоземельных элементов из фосфогипса с применением азотной кислоты. Труды Белорусского государственного технологического университета. Химия и химическая технология, 1997, с. 114-119, где показано, что при обработке фосфогипса азотной кислотой возможно получение фильтрата с концентрацией РЗЭ более 3 г/л при степени извлечения 80 %; концентрат после осаждения РЗЭ содержит 7 % РЗЭ.

Технической задачей заявленного изобретения является расширение арсенала способов переработки концентрата, содержащего редкоземельные металлы, в виде продукта обработки фосфогипса.

Технический результат достигается за счет создания способа переработки концентрата, содержащего редкоземельные металлы, в виде продукта обработки фосфогипса, предварительно полученного с помощью неэкстракционно-каскадной технологии обработки фосфогипса.

Ожидаемый технический результат предлагаемого изобретения достигается путем перевода церия из III валентности в IV валентность за счет окисления в соляной кислоте HCl и дальнейшей промывке порошка в слабо-концентрированных кислотах с целью удаления вредных примесей из общего концентрата, содержащего редкоземельные металлы. Полученный порошок является продуктом неэкстракционно-каскадной технологии обработки фосфогипса 1,75 молярным раствором азотной кислоты. По результатам ИСР анализа видно, что суммарное содержание РЗМ после обработки составляет не менее 63,2 %, из которых 61,9 % приходится на металлический церий.

Указанный способ основан на переводе церия из III валентности в IV валентность с целью удаления вредных примесей из общего концентрата, содержащего редкоземельные металлы. Проведённые испытания позволили установить, что при прокаливании концентрата, содержащего редкоземельные металлы и последующей его промывке в

слабо концентрированных кислотах, значительно падает концентрация примесных элементов. Этот результат достигается за счет нерастворимости IV валентного церия в слабо концентрированных кислотах. Особенность способа заключается в простоте методик, которые не требуют больших финансовых и технологических затрат.

5 Способ осуществляют следующим образом: первоначально получают концентрат, содержащий редкоземельные металлы, путем обогащения исходного порошка фосфогипса за счет обработки азотной кислотой с последующей промывкой. Обогащение осуществляют с помощью неэкстракционно-каскадной технологии обработки фосфогипса 1,75 молярным раствором азотной кислоты, состоящей из 4
10 ступеней, причем на каждой ступени проводится обработка нитратным способом, что приводит к повышению содержания РЗМ в обогащенном концентрате, содержащем редкоземельные металлы.

Затем 100 г концентрата, содержащего редкоземельные металлы, прокаливают в печи при температуре 400°C в течение 1 ч. Доокисленный концентрат, содержащий
15 редкоземельные металлы, обрабатывают 1,5 % раствором HCl в соотношении 2,5 л раствора на 100 г концентрата не менее 5 минут, в результате чего нерастворенный осадок принимает чистый желтый цвет, что свидетельствует о том, что основой осадка является IV-валентный церий. Затем нерастворенный осадок отфильтровывают и промывают на фильтре медленной фильтрации дистиллированной водой температурой
20 90-95°C. Фильтрат осаждают 1,75 молярным раствором NaOH до pH 9,5. Осажденный из фильтрата осадок промывают и сушат в сушильном шкафу при температуре 200°C до постоянства массы. Состав нерастворенного осадка, а также осажденного из фильтрата 1,75 молярным раствором NaOH концентрата, содержащего редкоземельные металлы, измерялся ICP методом при помощи спектрометра с индуктивно связанной
25 плазмой Avio 220 Max фирмы PerkinElmer. Метод представляет собой разновидность эмиссионной спектрометрии, в которой для возбуждения атомов используется высокотемпературная контролируемая с помощью электромагнитного поля плазма. В качестве инертного газа используют аргон чистотой 99,996 %. Его расход устанавливают на уровне 16 л/мин. Температура плазмы устанавливают на уровне
30 10 000 К. Анализ каждого образца повторяют не менее трех раз (Таблица 1). Таким образом, изобретение реализует указанное назначение, обеспечивая уменьшение вредных примесей в концентрате, содержащем редкоземельные металлы.

Пример 1. При помощи неэкстракционно-каскадной технологии обработки фосфогипса 1,75 молярным раствором азотной кислоты и дальнейшей промывки,
35 состоящей из 4 ступеней, получают концентрат, содержащий редкоземельные металлы.

Затем 100 г концентрата, содержащего редкоземельные металлы, прокаливают в печи при температуре 400°C в течение 1 ч. Доокисленный концентрат, содержащий
40 редкоземельные металлы, обрабатывают 1,5 % раствором HCl в соотношении 2,5 л раствора на 100 г концентрата в течении 5 минут, в результате чего нерастворенный осадок принимает чистый желтый цвет, что свидетельствует о том, что основой осадка является IV-валентный церий. Затем нерастворенный осадок отфильтровывают и промывают на фильтре медленной фильтрации дистиллированной водой температурой
90-95°C. Фильтрат осаждают 1,75 молярным раствором NaOH до pH 9,5. Осажденный из фильтрата осадок промывают и сушат в сушильном шкафу при температуре 200°C
45 до постоянства массы. Состав нерастворенного осадка, а также осажденного из фильтрата 1,75 молярным раствором NaOH концентрата, содержащего редкоземельные металлы, измерялся ICP методом.

Результаты измерений, полученных ICP методом приведены в таблице 1.

	Редкоземельные металлы, %		Остальные элементы, %		
	Растворенный	Не растворенный	Растворенный	Не растворенный	
Ce	21,161	61,982	Fe	11,499	2,954
La	10,486	0,554	P	0,732	2,658
Nd	7,366	0,239	Ca	6,093	2,382
Pr	2,183	0,032	Sr	0,052	0,026
Sm	0,749	0,000	K	0,086	0,114
Dy	0,268	0,100	S	2,549	3,137
Gd	0,256	0,208	Na	6,704	0,000
Eu	0,087	0,011	Si	0,198	0,165
Tb	0,028	0,042	Mg	0,187	0,000
Ho	0,070	0,109	Zn	0,011	0,000
Er	0,012	0,004	Mn	0,008	0,025
Y	0,060	0,000	Σ	28,119	11,460
Σ	42,727	63,281			

(57) Формула изобретения

Способ переработки концентрата, содержащего редкоземельные металлы, в виде продукта обработки фосфогипса, включающий прокаливание в печи концентрата, содержащего редкоземельные металлы, обработку прокаленного концентрата 1,5% раствором HCl, отфильтровывание нерастворенного осадка и его промывку на фильтре медленной фильтрации дистиллированной водой температурой 90-95°C, осаждение из полученного фильтрата осадка 1,75 молярным раствором NaOH до pH 9,5, промывку осадка и его сушку в сушильном шкафу при температуре 200°C до постоянства массы, при этом получают в нерастворенном осадке и осадке, осажденном из фильтрата, суммарное содержание редкоземельных металлов, составляющее не менее 63,2%, из которых 61,9% приходится на металлический церий.