

УДК 66.065

## ОСОБЕННОСТИ ИЗВЛЕЧЕНИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ИЗ ФОСФОГИПСА

© 2024 г. И. С. Никулин<sup>1,2</sup>, Т. Б. Никуличева<sup>1</sup>, А. В. Гальцев<sup>1</sup>, Д. А. Колесников<sup>1</sup>,  
В. С. Захвалинский<sup>1</sup>, А. О. Вьюгин<sup>1,2, \*</sup>, Н. В. Аносов<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Белгородский государственный национальный исследовательский университет,  
Россия, 308015 Белгород, ул. Победы, 85

<sup>2</sup>Инжиниринговый центр НИУ «БелГУ», Россия, 308015 Белгород, ул. Королева, 2а, к.4

\* e-mail: alexeyvugin@yandex.ru

Поступила в редакцию 01.09.2023 г.

После доработки 27.10.2023 г.

Принята к публикации 30.10.2023 г.

Работа посвящена исследованию влияния способа переработки гипсосодержащих отходов на степень извлечения из них редкоземельных металлов (РЗМ). Гипсосодержащие отходы производства фосфорной кислоты обрабатывали водными растворами различных кислот в интервале температур 25–140 °С при соотношении Т : Ж от 1 : 1 до 1 : 3. Установлено, что максимальное выделение РЗМ из фосфогипса достигается при обработке соляной и азотной кислотами при температуре кипения водных растворов соответствующих кислот. Преимущество отдается азотной кислоте, так как после кислотной обработки в гипсе образуется большое количество нитратов, которые можно использовать в качестве сельскохозяйственного удобрения. Обработка фосфогипса при повышенных температурах и давлении приводит к большему растворению гипса, но не увеличивает выход РЗМ из него. Максимальная экономическая эффективность выделения РЗМ из фосфогипса достигается при соотношении Т : Ж примерно 1 : 2, температуре обработки 103–105 °С и времени каскада не более 10 мин.

**Ключевые слова:** фосфогипс, редкоземельные металлы, экстракция РЗМ, переработка гипса водными растворами кислот

DOI: 10.31857/S0002337X24010143, EDN: MGRJYM

### ВВЕДЕНИЕ

Фосфогипс является неизбежным крупнотоннажным отходом производства фосфорной кислоты, которая активно используется в пищевой, химической и других отраслях промышленности. Количество отходов 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 [1].

Использование фосфогипса в чистом виде в качестве сырья для производства строительных материалов [2] 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 может быть концентрат редкоземельных металлов (РЗМ) [3]. РЗМ содержится в фосфогипсе в количестве 0.1 – 0.5 мас. % 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 [4].

Для извлечения редкоземельных металлов из содержащих их пород в настоящее время чаще всего используется серная кислота [5]. В нашем эксперименте была предпринята попытка определить параметры обработки, позволяющие наиболее эффективно, с экономической точки зрения, извлекать РЗМ из фосфогипса.

Для оптимизации были выбраны следующие параметры.

- Тип кислоты, в которой проводилась термообработка фосфогипса, а также ее концентрация.
- Температура и время обработки.
- Соотношение количества фосфогипса и водного раствора кислоты.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В данной работе были проведены эксперименты по определению оптимальных параметров извлечения РЗМ из фосфогипса. В список параметров входили водные растворы различных кислот, их концентрации, температура и время обработки. Были подобраны режимы обработки, при которых был получен максимальный выход РЗМ из фосфогипса.

В эксперименте сравнивалось влияние серной, азотной и соляной кислот на извлечение РЗМ из фосфогипса [6]. Обработку кислотами проводили при температуре выше 105 °С в системе микроволнового разложения проб Speedwave XPERT (Berghof GmbH, Germany), которая позволяет проводить термообработку в кислотах до температуры 200 °С под давлением до 60 атм. [7]. В качестве контролируемого параметра была выбрана температура, давление не контролировалось. Температура измерялась со дна фторопластового автоклава, а температура внутри автоклава пересчитывалась по калибровочным графикам в ходе самого эксперимента. Точность измерений гарантировалась производителем на уровне  $\pm 1.5-2$  °С.

Экстракция РЗМ при температурах ниже 100 °С проводилась в реакторе, где были предусмотрены технологические отверстия для размещения термоизмерительного датчика,

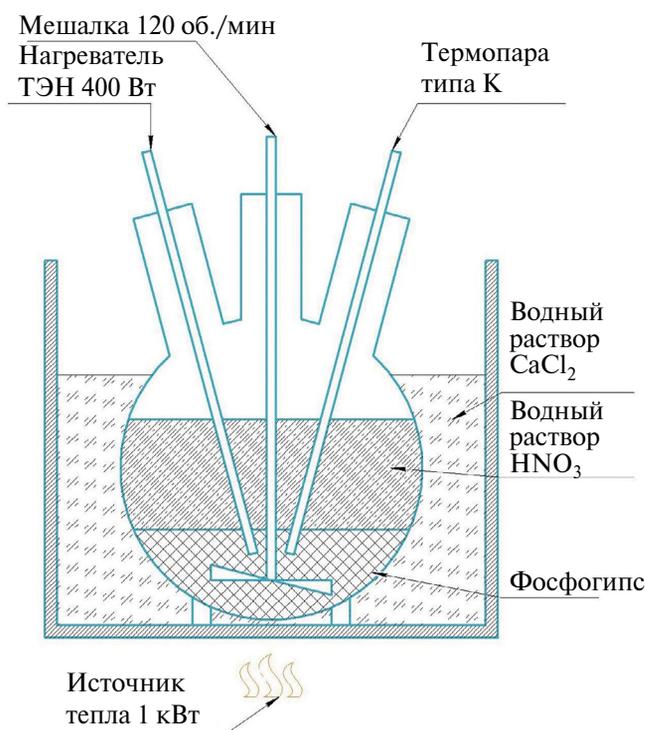


Рис. 1. Схема реактора для переработки фосфогипса.

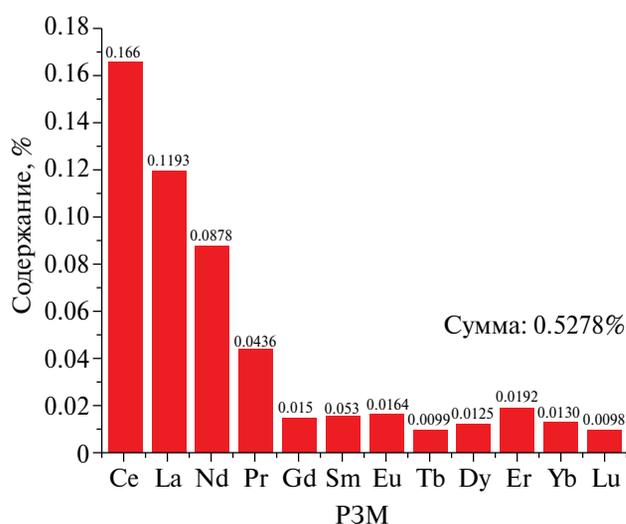


Рис. 2. Содержание РЗМ в фосфогипсе (г. Балаково).

нагревательного элемента, а также для загрузки и извлечения образцов и реагентов (рис. 1).

Кинетическая зависимость выхода РЗМ из фосфогипса определялась путем анализа проб фильтрата, промывочной жидкости и сухого остатка образцов, которые извлекались из реактора через 3, 6, 9, 15, 20 и 30 мин кипячения водного раствора кислоты.

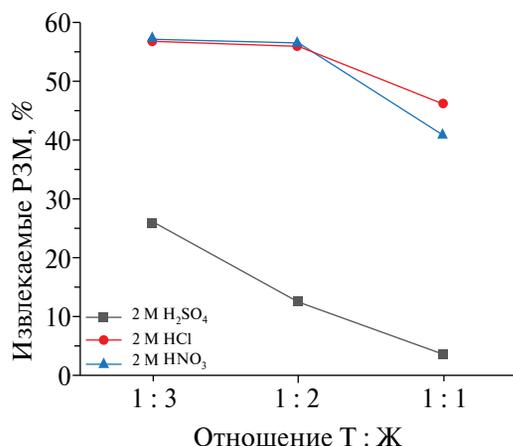


Рис. 3. Зависимости извлечения суммарных РЗМ после обработки растворами кислот от соотношения Т : Ж.

Состав фильтрата и сухого остатка исследовали на содержание РЗМ. Извлечение РЗМ определялось как отношение суммарного содержания РЗМ в фильтрате и промывных водах к содержанию РЗМ в исходном фосфогипсе. Состав фосфогипса, фильтратов и сухого остатка определяли на оптико-эмиссионном спектрометре с индуктивно связанной плазмой Avio 220 Max (PerkinElmer Inc., USA).

В качестве инертного газа использовался аргон чистотой 99.996 %. Его расход устанавливался на уровне 16 л/мин. Скорость потребления анализируемого раствора устанавливалась на уровне 1 мл/мин. Анализ каждого образца повторялся не менее трех раз.

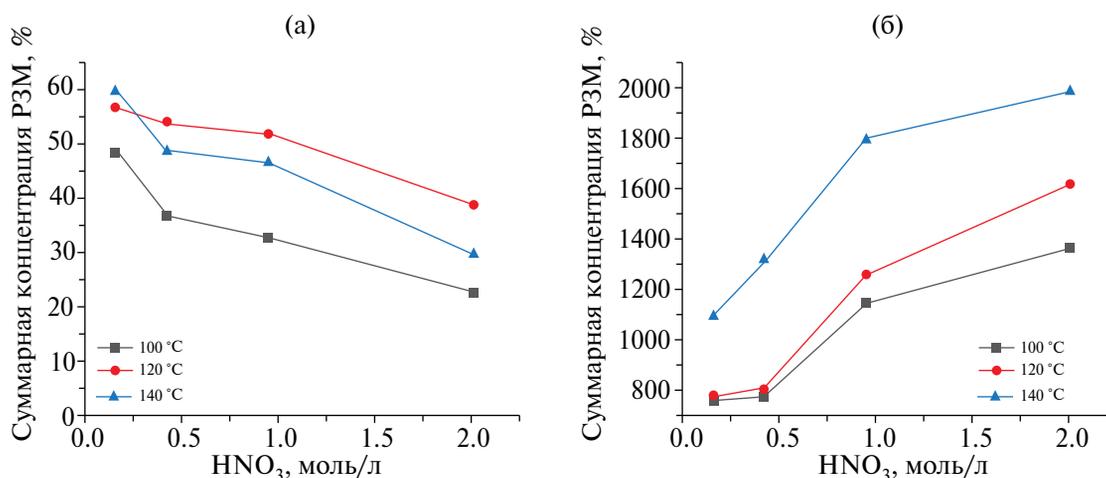


Рис. 4. Зависимости общего содержания РЗМ в фильтрате(а), в сухом остатке (б) от концентрации раствора азотной кислоты при температурах 100, 120 и 140 °С.

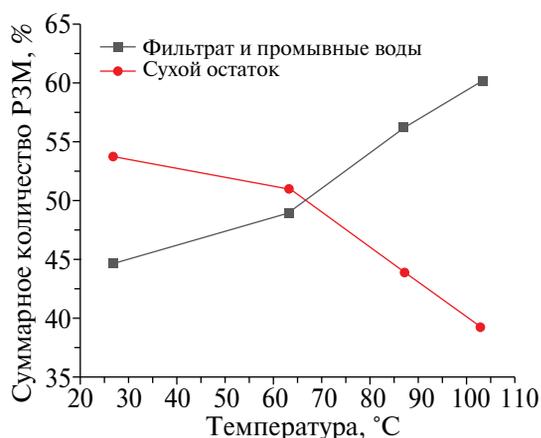
## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 приведена гистограмма распределения РЗМ в фосфогипсе (г. Балаково) с общим содержанием РЗМ.

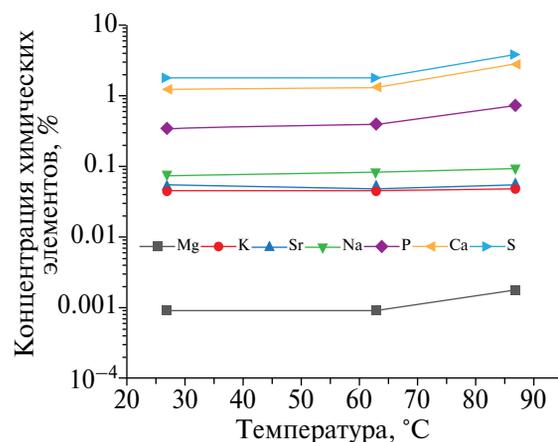
На рис. 3 приведены графики извлечения РЗМ из фосфогипса (г. Балаково) для трех кислот в зависимости от соотношения Т : Ж. Установлено, что выделение РЗМ при обработке соляной и азотной кислотами выше, чем при обработке серной кислотой. [8] В дальнейшем для экспериментов была выбрана азотная кислота, которая дешевле соляной и менее токсична. Кроме того, соли азотной кислоты используются в качестве азотистых удобрений [9]. Это позволяет повысить рентабельность производства РЗМ при дальнейшей переработке отходов.

Исследование влияния концентрации раствора азотной кислоты на выделение РЗМ из гипса [10, 11] показало, что выделение РЗМ возрастает с увеличением концентрации азотной кислоты в растворе (рис. 4). Однако, поскольку на кислоту приходится половина затрат при получении концентрата РЗМ, рекомендуется использовать растворы от 1.5 до 2 моль/л.

Следует также отметить, что порошок фосфогипса не перемешивался в микроволновом реакторе для растворения образца. Использование мешалки в реакторе при атмосферном давлении приводит к одинаковому выходу РЗМ из фосфогипса при всех соотношениях Т : Ж и достигает значения около 60% [12].



**Рис. 5.** Температурные зависимости общего содержания РЗМ в фильтрате и промывных водах, а также в сухом остатке после обработки фосфогипса 2 М раствором азотной кислоты.



**Рис. 6.** Температурные зависимости содержания элементов (кроме РЗМ) в фильтрате после обработки фосфогипса 2 М раствором азотной кислоты.

**Таблица 1.** Зависимость содержания элементов (кроме РЗМ) в фильтрате после обработки 2 М раствором азотной кислоты от температуры

Температура, °C	Содержание элементов, мас. %						
	P	Ca	Sr	K	Mg	Na	S
27	0.35±0.01	1.18±0.01	0.05±0.01	0.04±0.01	0.01±0.01	0.08±0.01	1.75±0.01
63	0.38±0.01	1.30±0.01	0.05±0.01	0.04±0.01	0.01±0.01	0.08±0.01	1.77±0.01
87	0.71±0.01	2.81±0.01	0.05±0.01	0.05±0.01	0.01±0.01	0.09±0.01	3.76±0.01

Температурная зависимость выхода РЗМ из фосфогипса указывает на нецелесообразность использования автоклавов для переработки фосфогипса при температурах выше 102–105 °C (температура кипения раствора азотной кислоты при нормальных условиях). Исследование температурной зависимости извлечения РЗМ из фосфогипса при температурах ниже 100 °C показало, что извлечение РЗМ из фосфогипса увеличивается с ростом температуры вплоть до температуры кипения раствора азотной [13] кислоты. Использовался 2 М раствор азотной кислоты.

На рис. 5 и 6 приведены температурные зависимости содержания РЗМ и других элементов [14] соответственно в фильтрате и промывных водах после обработки фосфогипса 2 М раствором азотной кислоты. В табл. 1 приведены содержания P, Ca, Sr, K, Na, Mg и S в фильтрате. Как видно, содержание P, Ca, Sr, K, Na и S увеличивается с повышением температуры, что свидетель-

ствует о большем растворении фосфогипса при более высоких температурах [15].

Последним определяемым параметром процесса было время изотермической выдержки фосфогипса в растворе HNO<sub>3</sub>. Результаты исследований содержания РЗМ в фильтрате и осадке приведены на рис. 7. Как видно, содержание РЗМ в фильтрате имеет ярко выраженный максимум при значении времени около 7–7.5 мин.

Далее содержание РЗМ в фильтрате уменьшается.

Содержание РЗМ в осадке увеличивается при времени эксперимента более 20 мин. Такое поведение объясняется тем, что из фосфогипса вымывается максимально возможное количество РЗМ, а затем вымываются только Ca, P, S и другие элементы, что приводит к уменьшению доли РЗМ в растворе. При охлаждении фильтрата образуется осадок, в котором концентрация РЗМ со време-

нем увеличивается и достигает насыщения при времени около 20 мин. Примечательно, что значение насыщения совпадает с содержанием РЗМ в исходном фосфогипсе, которое составляет 0.52–0.53%. Отсюда следует, что обрабатывать фосфогипс кислотой более 10 мин не имеет смысла.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Определены параметры обработки гипса для эффективного извлечения из него РЗМ:

- общее содержание РЗМ в гипсе составляет примерно 0.53%;
- оптимальным является 2М водный раствор азотной кислоты;
- соотношение Т : Ж составляет 1 : 2;
- температура переработки гипса 103–105 °С (температура кипения раствора азотной кислоты при нормальных условиях);
- время обработки гипса в водном растворе  $\text{HNO}_3$  10 мин.

### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено в рамках государственного задания на создание в 2021 г. новых лабораторий, в том числе под руководством молодых перспективных специалистов национального проекта «Наука и университеты», по научной теме «Разработка и развитие научно-технологических основ создания комплексной технологии переработки гипсосодержащих отходов различных промышленных предприятий и поиск новых способов применения продуктов переработки» (FZWG-2024-0001).

### БЛАГОДАРНОСТЬ

Исследование выполнено при административной поддержке ООО «БСО» (г. Белгород), а также Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере (Фонд содействия инновациям).

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы являют, что у них нет конфликта интересов

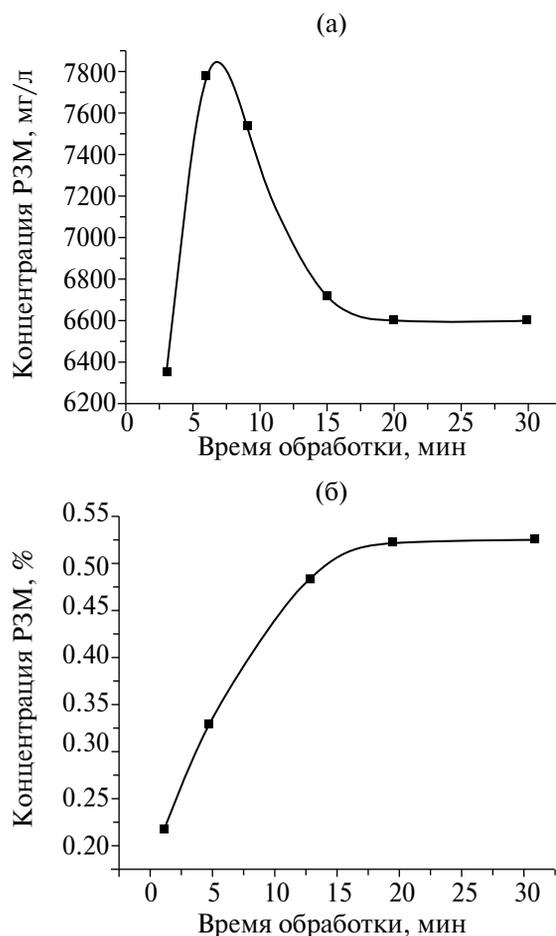


Рис. 7. Временные зависимости содержания РЗМ в фильтрате (а) и в осадке, выпадающем в фильтрате при охлаждении, (б) при обработке фосфогипса 2 М раствором  $\text{HNO}_3$

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Локшин Э.П., Тареева А.О., Елизарова И.Р. О комплексной переработке фосфогипса // Журн. прикл. химии. 2013. Т. 86. № 4. С. 497–502.
2. Кудрявцева И.С., Щеголева Э.В. Использование фосфогипса в качестве строительного материала // Науч. вестн. Воронежского гос. архитектурно-строительного ун-та. 2017. № 3. С. 83–88.
3. Башлыкова Т.В., Вальков А.В., Петров В.И. Извлечение редкоземельных элементов из фосфогипса и отходов золотодобычи // Цв. металлы. 2012. № 3. С. 40–42.
4. Даминев Р.Р., Курбангалеева М.Х. Извлечение редкоземельных элементов из фосфогипса // Башкирский хим. журн. 2021. Т. 28. № 4. С. 90–92.

5. Бушуев Н.Н., Зинин Д.С. Особенности термического разложения оксалатов кальция и РЗЭ // Журн. неорганической химии. 2016. Т. 61. № 2. С. 173–179.
6. Матвеева В.А., Смирнов Ю.Д., Сучков Д.В. Промышленная переработка фосфогипса в органоминеральное удобрение // Геохимия окружающей среды и здоровье. 2022. Т. 44. № 5. С. 1605–1618.
7. Rashad A.M. Phosphogypsum as a Construction Material // J. Cleaner Prod. 2017. V. 166. P. 732–743.  
<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.08.049>
8. Peelman S., Zhi H.I., Sun, Jilt Sietsma, Yongxiang Yang. Leaching of Rare Earth Elements: Review of Past and Present Technologies // Rare Earths Ind. 2016. P. 319–334.  
<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-802328-0.00021-8>
9. Dollimore D. The Thermal Decomposition of Oxalates // Thermochim. Acta. 1987. V. 117. P. 331–363.  
[https://doi.org/10.1016/0040-6031\(87\)88127-3](https://doi.org/10.1016/0040-6031(87)88127-3)
10. Alcardo I.S., Rechcigl J.E. Phosphogypsum in Agriculture: A Review // Adv. Agronomy. 1993. V. 49. P. 55–118.  
[https://doi.org/10.1016/S0065-2113\(08\)60793-2](https://doi.org/10.1016/S0065-2113(08)60793-2)
11. Walawalkar M., Nichol K.C., Azimi G. Process Investigation of the Acid Leaching of Rare Earth Elements from Phosphogypsum using HCl, HNO<sub>3</sub>, and H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> // Hydrometallurgy. 2016. V. 166. P. 195–204.  
<https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2016.06.008>
12. Lambert A., Anawati J., Walawalkar M., Tam J., Azimi G. Innovative Application of Microwave Treatment for Recovering of Rare Earth Elements from Phosphogypsum // ACS Sustainable Chem. Eng. 2018. V. 6. P. 16471–16481.  
<https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b03588>
13. Mukaba J.L., Eze C.P., Pereao O., Petrik L.F. Rare Earths' Recovery from Phosphogypsum: An Overview on Direct and Indirect Leaching Techniques // Minerals. 2021. V. 11. P. 1051.  
<https://doi.org/10.3390/min11101051>
14. Revuelta M.B. Gypsum Products // Construction Materials. Springer Textbooks in Earth Sciences, Geography and Environment. Cham: Springer, 2021. 602 p.  
[https://doi.org/10.1007/978-3-030-65207-4\\_8](https://doi.org/10.1007/978-3-030-65207-4_8)
15. Ma L., Niu X., Hou J., Zheng S., Xu W. Reaction Mechanism and Influence Factors Analysis for Calcium Sulfide Generation in the Process of Phosphogypsum Decomposition // Thermochim. Acta. 2021. V. 526. P. 163–168.  
<https://doi.org/10.1016/j.tca.2011.09.013>