

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ
№ 2851299

**СПОСОБ КОМПЛЕКСНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ
ФОСФОГИПСА**

Патентообладатель: *Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Санкт-Петербургский горный университет императрицы Екатерины II" (RU)*

Авторы: *Литвинова Татьяна Евгеньевна (RU), Герасёв Степан Алексеевич (RU), Сергеев Василий Валерьевич (RU), Лидановский Егор Иванович (RU)*

Заявка № 2025104531

Приоритет изобретения 27 февраля 2025 г.

Дата государственной регистрации

в Государственном реестре изобретений

Российской Федерации 24 ноября 2025 г.

Срок действия исключительного права

на изобретение истекает 27 февраля 2045 г.



*Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности*

Ю.С. Зубов



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК

C22B 59/00 (2025.08); C01F 17/10 (2025.08); C01F 17/247 (2025.08); C22B 3/04 (2025.08)

(21)(22) Заявка: 2025104531, 27.02.2025

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
27.02.2025Дата регистрации:
24.11.2025

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 27.02.2025

(45) Опубликовано: 24.11.2025 Бюл. № 33

Адрес для переписки:

199106, Санкт-Петербург, В.О., 21 линия, 2,
Санкт-Петербургский горный университет,
Патентно-лицензионный отдел

(72) Автор(ы):

Литвинова Татьяна Евгеньевна (RU),
Герасёв Степан Алексеевич (RU),
Сергеев Василий Валерьевич (RU),
Лидановский Егор Иванович (RU)

(73) Патентообладатель(и):

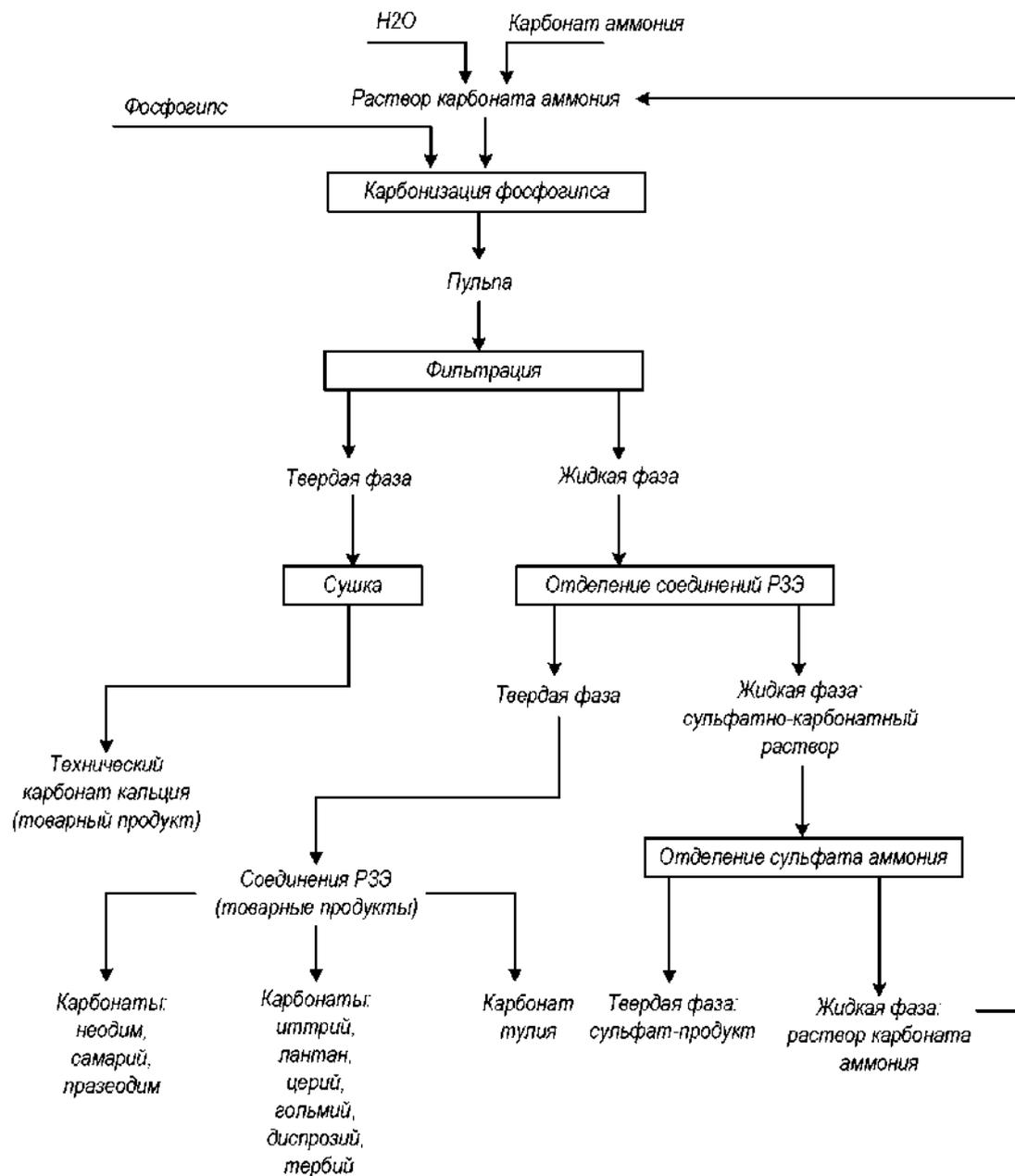
Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего
образования "Санкт-Петербургский горный
университет императрицы Екатерины II"
(RU)(56) Список документов, цитированных в отчете
о поиске: RU 2763074 C1, 27.12.2021.ЛИТВИНОВА Т.Е. и др. Кинетика
растворения фосфатов редкоземельных
металлов растворами карбонатов щелочных
металлов. Записки Горного института. 2021.
Т.251, с.712-722. ГЕРАСЕВ С.А. и др. Попутное
извлечение редкоземельных элементов из
фосфогипса карбонатно-щелочным методом.
Вестник Магнитогорского государственного
(см. прод.)

(54) СПОСОБ КОМПЛЕКСНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ФОСФОГИПСА

(57) Реферат:

Изобретение относится к химической промышленности, в частности к переработке фосфогипса, содержащего кальций и редкоземельные металлы. Способ включает обработку фосфогипса раствором карбоната аммония с концентрацией от 2 до 3 моль/л при соотношении Ж:Т от 1600 до 1800 в пересчете на сумму оксидов РЗЭ в течение от 4 до 5 ч при температуре от 100 до 110°C при давлении не менее 6 атм с получением твердой фазы, которая содержит карбонат кальция, и жидкой фазы, которая содержит сульфат аммония, остаток карбоната аммония и карбонатные комплексы РЗЭ. Твердую фазу сушат с получением карбоната кальция. Жидкую фазу направляют

на стадию отделения соединений РЗЭ, которую выполняют осаждением при нагревании при постоянном перемешивании до 75°C и давлении 1 атм с выпадением осадка карбонатов РЗЭ, который отделяют и отправляют на дальнейшую переработку, и жидкой фазы сульфатно-карбонатного раствора, которую кристаллизируют с получением сульфата аммония и раствора карбоната аммония, который доукрепляют перед отправлением на этап обработки фосфогипса карбонатным раствором. Обеспечивается переработка фосфогипса с получением технического карбоната кальция и индивидуальных РЗЭ соединений. 4 ил., 1 табл., 20 пр.



Фиг. 1

(56) (продолжение):

технического университета им. Г.И. Носова. 23.02.2025. Т. 23. N2. С. 61-70. US 11155897 B2, 26.10.2021. EP 2918691 A4, 06.07.2016. US 20240301531 A1, 12.09.2024. US 10041147 B2, 07.08.2018.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.
C22B 59/00 (2006.01)
C01F 17/10 (2020.01)
C22B 3/04 (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC

C22B 59/00 (2025.08); *C01F 17/10* (2025.08); *C01F 17/247* (2025.08); *C22B 3/04* (2025.08)

(21)(22) Application: **2025104531, 27.02.2025**(24) Effective date for property rights:
27.02.2025Registration date:
24.11.2025

Priority:

(22) Date of filing: **27.02.2025**(45) Date of publication: **24.11.2025** Bull. № 33

Mail address:

199106, Sankt-Peterburg, V.O., 21 liniya, 2, Sankt-Peterburgskij gornyj universitet, Patentno-litsenzionnyj otdel

(72) Inventor(s):

**Litvinova Tatiana Evgenevna (RU),
Gerasev Stepan Alekseevich (RU),
Sergeev Vasilii Valerevich (RU),
Lidanovskii Egor Ivanovich (RU)**

(73) Proprietor(s):

federalnoe gosudarstvennoe biudzhethnoe obrazovatelnoe uchrezhdenie vysshego obrazovaniia «Sankt-Peterburgskii gornyi universitet imperatritsy Ekateriny II» (RU)

(54) **METHOD FOR COMPREHENSIVE PROCESSING OF PHOSPHOGYPSUM**

(57) Abstract:

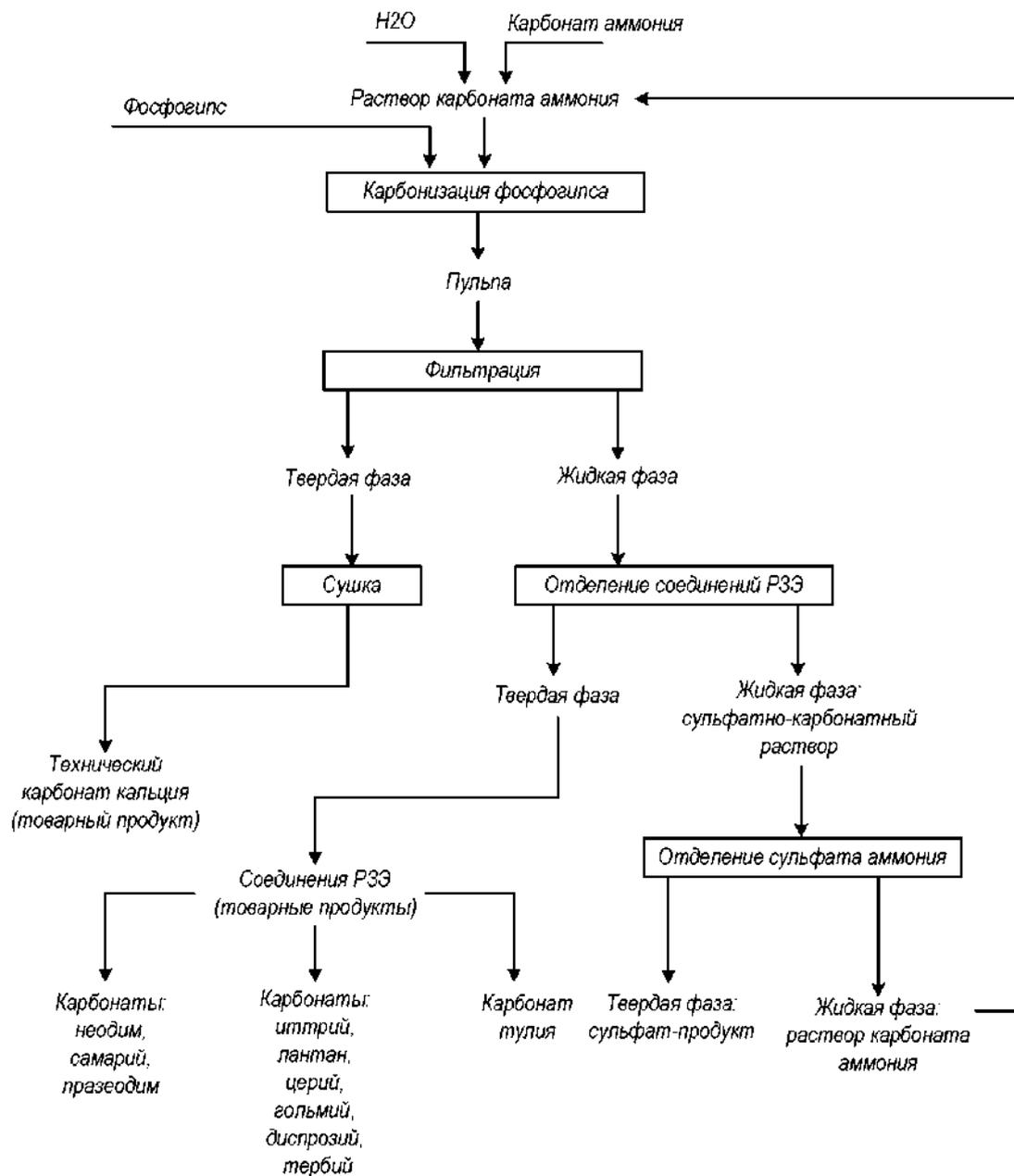
FIELD: chemical industry.

SUBSTANCE: invention relates to the processing of phosphogypsum containing calcium and rare earth metals. The method involves treating phosphogypsum with a solution of ammonium carbonate with a concentration of 2 to 3 mol/l at a ratio of W:T of 1600 to 1800 in terms of the sum of REE oxides for 4 to 5 hours at a temperature of 100 to 110 °C at a pressure of at least 6 atm, yielding a solid phase containing calcium carbonate and a liquid phase containing ammonium sulphate, the remainder of ammonium carbonate and rare earth element carbonate complexes. The solid phase is dried to obtain calcium carbonate. The liquid phase is sent to the REE compound

separation stage, which is carried out by precipitation during heating with constant stirring to 75 °C and a pressure of 1 atm with the precipitation of REE carbonates, which are separated and sent for further processing, and the liquid phase of the sulphate-carbonate solution, which is crystallised to obtain ammonium sulphate and ammonium carbonate solution, which is further strengthened before being sent to the phosphogypsum treatment stage with carbonate solution.

EFFECT: processing of phosphogypsum to obtain technical calcium carbonate and individual rare earth elements compounds.

1 cl, 4 dwg, 1 tbl, 20 ex



Фиг. 1

RU 2851299 C1

RU 2851299 C1

Изобретение относится к химической промышленности, в частности к переработке фосфогипса - крупнотоннажного побочного продукта производства фосфорной кислоты сернокислотным методом, содержащего ценные химические вещества, такие как кальций и редкоземельные металлы.

5 Известен интегрированный способ рентабельной и промышленной утилизации сульфата кальция с получением редкоземельных элементов при производстве фосфорной кислоты (патент RU №2800449, опубл. 21.07.2023). Сульфат кальция, отделенный от фосфорной кислоты, обрабатывают неорганической кислотой для получения суспензии, содержащей очищенный сульфат кальция. Затем отделяют очищенный сульфат кальция
10 в твердом виде от жидкой фазы полученной суспензии и обрабатывают водой или водным раствором, содержащим соль и/или хелатный лиганд, для выщелачивания редкоземельных элементов (РЗЭ) из сульфата кальция. Дополнительно очищенный сульфат кальция отделяют в твердой форме от жидкой фазы суспензии с одним или несколькими РЗЭ, присутствующими в жидкой фазе. Очищенный сульфат кальция
15 смешивают с добавками, которые представляют собой сырье или соединения, включающие один или несколько оксидов, выбранных из оксидов Si, Al, Fe и необязательно Ca, или их прекурсоров, и восстановителями, которые представляют собой углерод, и/или углеводороды, и/или элементарную серу для получения сырьевой муки для производства цементного клинкера. Сырьевую муку обжигают для получения
20 цементного клинкера с образованием диоксида серы в виде отходящего газа, который подают в качестве сырья в производство серной кислоты для получения серной кислоты.

Недостатками способа являются: длительность процесса выщелачивания - 64 часа, либо низкая степень выщелачивания концентрата редкоземельных элементов - менее 30 %, низкая степень разделения на индивидуальные элементы, сложность процесса,
25 обусловленная большим количеством стадий переработки и необходимостью утилизировать многокомпонентные технологические растворы.

Известен способ переработки фосфогипса на сложное удобрение, содержащее азот, кальций и серу (патент RU №2677047, опубл. 19.02.2018). Способ включает конверсию фосфогипса с последующим отделением осадка от раствора, причем перед конверсией
30 фосфогипса получают его суспензию с влажностью 56-59%, полученную суспензию фосфогипса разделяют на две части, проводят конверсию первой части суспензии фосфогипса при температуре 70-100°C путем ввода в нее при непрерывном перемешивании карбоната натрия с образованием суспензии, состоящей из карбоната кальция и раствора сульфата натрия, а во вторую часть суспензии фосфогипса вводят
35 при непрерывном перемешивании карбамид при определенном соотношении компонентов, при этом поддерживают температуру суспензии 50-55°C, в результате чего получают суспензию химического соединения $\text{CaSO}_4 \cdot 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, карбонат кальция, полученный после конверсии первой части суспензии фосфогипса, смешивают с суспензией химического соединения $\text{CaSO}_4 \cdot 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, причем смешение карбоната
40 кальция с химическим соединением $\text{CaSO}_4 \cdot 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ ведут при определенном соотношении компонентов, полученную в результате такого смешения суспензию сложного удобрения направляют на сушку и грануляцию.

Недостатком способа является низкая степень переработки минеральных ресурсов и, как следствие, снижение потенциальной экономической эффективности всего процесса.
45 Технологический процесс переработки минерального сырья ориентирован исключительно на получение основного продукта, что ограничивает возможности извлечения редкоземельных металлов.

Известен способ извлечения редкоземельных металлов из полугидратного фосфогипса (патент RU №2770118, опубл. 04.12.2022), включающий предварительную обработку фосфогипса, выщелачивание раствором серной кислоты, сорбцию редкоземельных металлов из раствора с использованием ионита с сульфокислотными функциональными группами с последующей десорбцией раствором сульфата аммония, осаждение концентрата редкоземельных металлов солями угольной кислоты. На этапе предварительной обработки полугидратный фосфогипс замачивают в воде при соотношении фосфогипса и воды (Т:Ж) 1:0,6-1,0 без перемешивания в течение 2-7 дней, затем измельчают до крупности 1-3 см и отмывают водорастворимые примеси водой в режиме репульсации при соотношении фосфогипса и воды (Т:Ж) 1:1,5-2,0.

Недостатком способа является неполнота извлечения РЗМ, необходимость утилизации большого количества отработанных растворов после промывки, гипса и твердых отходов, содержащих фосфор и фтор.

Известен способ переработки фосфогипса на сульфат аммония и фосфомел (патент RU №2510366, опубл. 27.03.2014), который включает конверсию фосфогипса раствором карбоната аммония с последующим отделением осадка фосфомела от раствора сульфата аммония фильтрацией. Конверсию ведут раствором карбоната аммония с концентрацией 3-7%. Конверсионную пульпу делят на два потока, один из которых направляют на стадию разбавления карбоната аммония до указанной концентрации в течение 3-5 мин, во второй - на фильтрацию для отделения осадка фосфомела от раствора сульфата аммония. Изобретение позволяет увеличить выход сульфата аммония в жидкую фазу продукционной пульпы в среднем до 97,6%, повысить производительность фильтрации фосфомела, упростить аппаратное оформление технологического процесса и снизить энергозатраты.

Недостатком способа является снижение глубины переработки фосфогипса за счет перехода редкоземельных металлов в твердую фазу без дальнейшего их извлечения и разделения с получением продукции с высокой добавленной стоимостью.

Известен способ комплексной переработки фосфогипса (патент RU №2763074, опубл. 27.12.2021) принятый за прототип, способ включает обработку фосфогипса 2-3 моль/л раствором карбоната калия, при соотношении ж:т от 1600 до 1800, в пересчете на сумму оксидов РЗЭ в фосфогипсе. Процесс ведут 4-5 часов при 100-110°C с получением твердого карбоната кальция. Жидкую фазу направляют на стадию отделения соединений РЗЭ осаждением из раствора при его охлаждении или сорбцией на анионообменных смолах. Получают товарный продукт в виде смеси соединений РЗЭ и жидкую фазу сульфатно-карбонатного раствора, который кристаллизуют с получением сульфата калия. Раствор карбоната калия отправляют на этап конверсии фосфогипса. Обеспечивается повышение эффективности комплексной переработки фосфогипса.

Недостатком способа является низкая селективность извлечения РЗЭ.

Техническим результатом является повышение глубины переработки фосфогипса с получением технического карбоната кальция и индивидуальных РЗМ соединений.

Технический результат достигается тем, что в качестве карбонатного раствора используют раствор карбоната аммония, обработку фосфогипса карбонатным раствором ведут при давлении не менее 6 атм, полученная при этом жидкая фаза содержит в качестве сульфат-продукта сульфат аммония, в качестве остатка карбоната - карбонат аммония и в качестве соединений РЗЭ - их карбонатные комплексы, при этом при осаждении РЗЭ жидкую фазу нагревают при постоянном перемешивании до 75°C и давлении 1 атм с выпадением осадка карбонатов Pr, Nd, Sm в диапазоне от 13 до 30 минут, выпадением осадка карбонатов Tb, Dy, La, Ce, Ho, Y в диапазоне от 30 до

110 минут и карбоната Tm в диапазоне от 110 до 240 минут и получением товарного продукта в виде смеси упомянутых соединений РЗЭ, который отправляют на дальнейшую переработку, при этом полученную после отделения соединений РЗЭ жидкую фазу, содержащую сульфат-продукт и карбонат аммония, направляют на кристаллизацию с получением сульфата аммония и раствора карбоната аммония, который доукрепляют перед отправлением на этап обработки фосфогипса карбонатным раствором.

Способ поясняется следующими фигурами:

фиг. 1 - схема комплексной переработки фосфогипса;

фиг. 2 - влияние концентрации карбоната аммония на степень выщелачивания РЗЭ из фосфогипса;

фиг. 3 - влияние межфазного соотношения на извлечение РЗЭ из фосфогипса;

фиг. 4 - влияние температуры и продолжительности контакта фаз на степень извлечения РЗМ из фосфогипса;

Способ осуществляется следующим образом. Готовят раствор карбоната аммония концентрацией от 2 до 3 моль/л (фиг. 1). Далее проводят карбонизацию фосфогипса. Для этого фосфогипс смешивают в реакторе с приготовленным раствором карбоната аммония при соотношении ж:т = от 1600 до 1800 в пересчете на сумму оксидов РЗЭ, содержащихся в фосфогипсе. Процесс карбонизации ведут от 4 до 5 часов при температуре от 100 до 110°C и давлении 6 атм. По окончании карбонизации пульпу подают на участок фильтрации, где отделяют твердую фазу, которая представляет собой карбонат кальция, содержащий примеси железа, кремния, фосфора и других элементов, входящих в состав фосфогипса, без соединений редкоземельных элементов и жидкую фазу, содержащую сульфат-аммония, карбонат аммония и соединения РЗЭ в виде карбонатных комплексов. Для фильтрации могут быть использованы, например, карусельный или пресс-фильтр, применяемые в технологиях переработки апатитового сырья на фосфорную кислоту или фосфатные удобрения. После фильтрации влажный карбонатный остаток сушат до естественной влажности и получают товарный продукт - технический карбонат кальция, удовлетворяющий требованиям по качеству к известнякам, применяемым в технологиях черной и цветной металлургии или химических технологиях. Сушку проводят в естественных условиях. Извлечение РЗЭ в жидкую фазу в форме растворимых карбонатных комплексов достигает до 90%. Жидкую фазу, содержащую сульфат аммония, карбонат аммония и соединения РЗЭ в виде карбонатных комплексов нагревают при постоянном перемешивании до 75° и давлении 1 атм, наблюдают выпадение осадка карбонатов Pr, Nd, Sm в диапазоне от 13 до 30 минут, выпадение осадка карбонатов Tb, Dy, La, Ce, Ho, Y в диапазоне от 30 до 110 минут, карбоната Tm в диапазоне от 110 до 240 минут с получением товарного продукта в виде смеси соединений РЗЭ, который может быть направлен на дальнейшую переработку с целью получения индивидуальных РЗЭ или их соединений. После отделения соединений РЗЭ жидкую фазу - сульфатно-карбонатный раствор - содержащий сульфат-продукт и карбонат аммония, направляют на отделение сульфата аммония кристаллизацией из раствора в аппарате-кристаллизаторе. Кристаллизацию проводят при температуре от 25 до 70°C. В осадок выделяют товарный сульфат-продукт - сульфат аммония. Раствор карбоната аммония отправляют на доукрепление и обратно на этап карбонатной конверсии фосфогипса.

Способ поясняется следующими примерами

Пример 1 100 г фосфогипса с массовой долей суммы оксидов РЗЭ 0,8% поместили в раствор карбоната аммония концентрацией 2,1 моль/л (фиг.2), при ж:т = 1800 (фиг.3),

времени перемешивания 5 часов и температуре 110°C (фиг. 4). Полученную пульпу фильтровали на вакуумном фильтре. Нерастворенная часть представляет собой карбонат кальция. Степень извлечения РЗЭ из фосфогипса в раствор по сумме составила 89%.
 5 Полученный раствор при атмосферном давлении нагрели до 75°C и наблюдали выпадение осадка карбонатов из раствора со степенями осаждения, приведенными в табл.1. Полученный раствор после фильтрации направили на кристаллизацию и выделение сульфата аммония.

Таблица 1 - Зависимость степени осаждения карбонатов РЗЭ от времени

t, мин	Pr	Nd	Sm	Tb	Dy	Ho	Y	Tm	La	Ce	
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
10	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
13	45	1	0	0	0	0	0	0	0	0	
14	80	60	1	0	0	0	0	0	0	0	
15	18	99,99	98	28	0	0	0	0	0	0	
20	99,99	99,99	80	1	1	0	0	0	0	0	
30	99,99	99,99	98	20	15	0	0	0	0	0	
35	99,99	99,99	99,99	32	28	1	1	0	0	0	
40	99,99	99,99	99,99	46	45	43	30	0	1	1	
50	99,99	99,99	99,99	74	65	53	45	0	70	60	
60	99,99	99,99	99,99	99	87	65	52	0	99	98	
20	110	99,99	99,99	99,99	99,99	97	70	65	1	99,99	99,99
120	99,99	99,99	99,99	99,99	99,99	99,99	75	70	10	99,99	99,99
240	99,99	99,99	99,99	99,99	99,99	99,99	99,99	99,99	98	99,99	99,99

Пример 2 100 г фосфогипса с массовой долей суммы оксидов РЗЭ 0,8% поместили в раствор карбоната аммония концентрацией 2,3 моль/л (фиг.2), при ж:т = 1800 (фиг.3),
 25 времени перемешивания 5 часов и температуре 110°C (фиг. 4). Полученную пульпу фильтровали на вакуумном фильтре. Нерастворенная часть представляет собой карбонат кальция. Степень извлечения РЗЭ из фосфогипса в раствор по сумме составила 89%.
 Полученный раствор при атмосферном давлении нагрели до 75°C и наблюдали
 30 выпадение осадка карбонатов из раствора со степенями осаждения, приведенными в табл.1. Полученный раствор после фильтрации направили на кристаллизацию и выделение сульфата аммония.

Пример 3 100 г фосфогипса с массовой долей суммы оксидов РЗЭ 0,8% поместили в раствор карбоната аммония концентрацией 2,5 моль/л (фиг.2), при ж:т = 1800 (фиг.3),
 35 времени перемешивания 5 часов и температуре 110°C (фиг. 4). Полученную пульпу фильтровали на вакуумном фильтре. Нерастворенная часть представляет собой карбонат кальция. Степень извлечения РЗЭ из фосфогипса в раствор по сумме составила 90%.
 Полученный раствор при атмосферном давлении нагрели до 75°C и наблюдали
 40 выпадение осадка карбонатов из раствора со степенями осаждения, приведенными в табл.1. Полученный раствор после фильтрации направили на кристаллизацию и выделение сульфата аммония.

Пример 4 100 г фосфогипса с массовой долей суммы оксидов РЗЭ 0,8% поместили в раствор карбоната аммония концентрацией 2,7 моль/л (фиг.2), при ж:т = 1800 (фиг.3),
 45 времени перемешивания 5 часов и температуре 110°C (фиг. 4). Полученную пульпу фильтровали на вакуумном фильтре. Нерастворенная часть представляет собой карбонат кальция. Степень извлечения РЗЭ из фосфогипса в раствор по сумме составила 90%.
 Полученный раствор при атмосферном давлении нагрели до 75°C и наблюдали
 выпадение осадка карбонатов из раствора со степенями осаждения, приведенными в табл.1. Полученный раствор после фильтрации направили на кристаллизацию и

выделение сульфата аммония.

Пример 5 100 г фосфогипса с массовой долей суммы оксидов РЗЭ 0,8% поместили в раствор карбоната аммония концентрацией 2,9 моль/л (фиг.2), при ж:т = 1800 (фиг.3), времени перемешивания 5 часов и температуре 110°C (фиг. 4). Полученную пульпу 5 фильтровали на вакуумном фильтре. Нерастворенная часть представляет собой карбонат кальция. Степень извлечения РЗЭ из фосфогипса в раствор по сумме составила 90%. Полученный раствор при атмосферном давлении нагрели до 75°C и наблюдали выпадение осадка карбонатов из раствора со степенями осаждения, приведенными в табл.1. Полученный раствор после фильтрации направили на кристаллизацию и 10 выделение сульфата аммония.

Пример 6 100 г фосфогипса с массовой долей суммы оксидов РЗЭ 0,8% поместили в раствор карбоната аммония концентрацией 3 моль/л (фиг.2), при ж:т = 1675 (фиг.3), времени перемешивания 5 часов и температуре 110°C (фиг. 4). Полученную пульпу 15 фильтровали на вакуумном фильтре. Нерастворенная часть представляет собой карбонат кальция. Степень извлечения РЗЭ из фосфогипса в раствор по сумме составила 89%. Полученный раствор при атмосферном давлении нагрели до 75°C и наблюдали выпадение осадка карбонатов из раствора со степенями осаждения, приведенными в табл.1. Полученный раствор после фильтрации направили на кристаллизацию и 20 выделение сульфата аммония.

Пример 7 100 г фосфогипса с массовой долей суммы оксидов РЗЭ 0,8% поместили в раствор карбоната аммония концентрацией 3 моль/л (фиг.2), при ж:т = 1700 (фиг.3), времени перемешивания 5 часов и температуре 110°C (фиг. 4). Полученную пульпу 25 фильтровали на вакуумном фильтре. Нерастворенная часть представляет собой карбонат кальция. Степень извлечения РЗЭ из фосфогипса в раствор по сумме составила 89%. Полученный раствор при атмосферном давлении нагрели до 75°C и наблюдали выпадение осадка карбонатов из раствора со степенями осаждения, приведенными в табл.1. Полученный раствор после фильтрации направили на кристаллизацию и 30 выделение сульфата аммония.

Пример 8 100 г фосфогипса с массовой долей суммы оксидов РЗЭ 0,8% поместили в 30 раствор карбоната аммония концентрацией 3 моль/л (фиг.2), при ж:т = 1725 (фиг.3), времени перемешивания 5 часов и температуре 110°C (фиг. 4). Полученную пульпу фильтровали на вакуумном фильтре. Нерастворенная часть представляет собой карбонат 35 кальция. Степень извлечения РЗЭ из фосфогипса в раствор по сумме составила 90%. Полученный раствор при атмосферном давлении нагрели до 75°C и наблюдали выпадение осадка карбонатов из раствора со степенями осаждения, приведенными в табл.1. Полученный раствор после фильтрации направили на кристаллизацию и 40 выделение сульфата аммония.

Пример 9 100 г фосфогипса с массовой долей суммы оксидов РЗЭ 0,8% поместили в 40 раствор карбоната аммония концентрацией 3 моль/л (фиг.2), при ж:т = 1750 (фиг.3), времени перемешивания 5 часов и температуре 110°C (фиг. 4). Полученную пульпу фильтровали на вакуумном фильтре. Нерастворенная часть представляет собой карбонат 45 кальция. Степень извлечения РЗЭ из фосфогипса в раствор по сумме составила 90%. Полученный раствор при атмосферном давлении нагрели до 75°C и наблюдали выпадение осадка карбонатов из раствора со степенями осаждения, приведенными в табл.1. Полученный раствор после фильтрации направили на кристаллизацию и выделение сульфата аммония.

Пример 10 100 г фосфогипса с массовой долей суммы оксидов РЗЭ 0,8% поместили в раствор карбоната аммония концентрацией 3 моль/л (фиг.2), при ж:т = 1775 (фиг.3),

времени перемешивания 5 часов и температуре 110°C (фиг. 4). Полученную пульпу фильтровали на вакуумном фильтре. Нерастворенная часть представляет собой карбонат кальция. Степень извлечения РЗЭ из фосфогипса в раствор по сумме составила 90%.
5 Полученный раствор при атмосферном давлении нагрели до 75°C и наблюдали выпадение осадка карбонатов из раствора со степенями осаждения, приведенными в табл.1. Полученный раствор после фильтрации направили на кристаллизацию и выделение сульфата аммония.

Пример 11 100 г фосфогипса с массовой долей суммы оксидов РЗЭ 0,8% поместили в раствор карбоната аммония концентрацией 3 моль/л (фиг.2), при ж:т = 1800 (фиг.3),
10 времени перемешивания 4,1 часа и температуре 110°C (фиг. 4). Полученную пульпу фильтровали на вакуумном фильтре. Нерастворенная часть представляет собой карбонат кальция. Степень извлечения РЗЭ из фосфогипса в раствор по сумме составила 88%.
Полученный раствор при атмосферном давлении нагрели до 75°C и наблюдали выпадение осадка карбонатов из раствора со степенями осаждения, приведенными в
15 табл.1. Полученный раствор после фильтрации направили на кристаллизацию и выделение сульфата аммония.

Пример 12 100 г фосфогипса с массовой долей суммы оксидов РЗЭ 0,8% поместили в раствор карбоната аммония концентрацией 3 моль/л (фиг.2), при ж:т = 1800 (фиг.3),
20 времени перемешивания 4,2 часа и температуре 110°C (фиг. 4). Полученную пульпу фильтровали на вакуумном фильтре. Нерастворенная часть представляет собой карбонат кальция. Степень извлечения РЗЭ из фосфогипса в раствор по сумме составила 88%.
Полученный раствор при атмосферном давлении нагрели до 75°C и наблюдали выпадение осадка карбонатов из раствора со степенями осаждения, приведенными в
25 табл.1. Полученный раствор после фильтрации направили на кристаллизацию и выделение сульфата аммония.

Пример 13 100 г фосфогипса с массовой долей суммы оксидов РЗЭ 0,8% поместили в раствор карбоната аммония концентрацией 3 моль/л (фиг.2), при ж:т = 1800 (фиг.3),
30 времени перемешивания 4,4 часа и температуре 110°C (фиг. 4). Полученную пульпу фильтровали на вакуумном фильтре. Нерастворенная часть представляет собой карбонат кальция. Степень извлечения РЗЭ из фосфогипса в раствор по сумме составила 89%.
Полученный раствор при атмосферном давлении нагрели до 75°C и наблюдали выпадение осадка карбонатов из раствора со степенями осаждения, приведенными в
табл.1. Полученный раствор после фильтрации направили на кристаллизацию и выделение сульфата аммония.

Пример 14 100 г фосфогипса с массовой долей суммы оксидов РЗЭ 0,8% поместили в раствор карбоната аммония концентрацией 3 моль/л (фиг.2), при ж:т = 1800 (фиг.3),
35 времени перемешивания 4,6 часа и температуре 110°C (фиг. 4). Полученную пульпу фильтровали на вакуумном фильтре. Нерастворенная часть представляет собой карбонат кальция. Степень извлечения РЗЭ из фосфогипса в раствор по сумме составила 90%.
40 Полученный раствор при атмосферном давлении нагрели до 75°C и наблюдали выпадение осадка карбонатов из раствора со степенями осаждения, приведенными в табл.1. Полученный раствор после фильтрации направили на кристаллизацию и выделение сульфата аммония.

Пример 15 100 г фосфогипса с массовой долей суммы оксидов РЗЭ 0,8% поместили
45 в раствор карбоната аммония концентрацией 3 моль/л (фиг.2), при ж:т = 1800 (фиг.3), времени перемешивания 4,9 часов и температуре 110°C (фиг. 4). Полученную пульпу фильтровали на вакуумном фильтре. Нерастворенная часть представляет собой карбонат кальция. Степень извлечения РЗЭ из фосфогипса в раствор по сумме составила 90%.

Полученный раствор при атмосферном давлении нагрели до 75°C и наблюдали выпадение осадка карбонатов из раствора со степенями осаждения, приведенными в табл.1. Полученный раствор после фильтрации направили на кристаллизацию и выделение сульфата аммония.

5 Пример 16 100 г фосфогипса с массовой долей суммы оксидов РЗЭ 0,8% поместили в раствор карбоната аммония концентрацией 3 моль/л (фиг.2), при ж:т = 1800 (фиг.3), времени перемешивания 5 часов и температуре 90°C (фиг. 4). Полученную пульпу фильтровали на вакуумном фильтре. Нерастворенная часть представляет собой карбонат кальция. Степень извлечения РЗЭ из фосфогипса в раствор по сумме составила 78%.

10 Полученный раствор при атмосферном давлении нагрели до 75°C и наблюдали выпадение осадка карбонатов из раствора со степенями осаждения, приведенными в табл.1. Полученный раствор после фильтрации направили на кристаллизацию и выделение сульфата аммония.

15 Пример 17 100 г фосфогипса с массовой долей суммы оксидов РЗЭ 0,8% поместили в раствор карбоната аммония концентрацией 3 моль/л (фиг.2), при ж:т = 1800 (фиг.3), времени перемешивания 5 часов и температуре 100°C (фиг. 4). Полученную пульпу фильтровали на вакуумном фильтре. Нерастворенная часть представляет собой карбонат кальция. Степень извлечения РЗЭ из фосфогипса в раствор по сумме составила 85%.

20 Полученный раствор при атмосферном давлении нагрели до 75°C и наблюдали выпадение осадка карбонатов из раствора со степенями осаждения, приведенными в табл.1. Полученный раствор после фильтрации направили на кристаллизацию и выделение сульфата аммония.

25 Пример 18 100 г фосфогипса с массовой долей суммы оксидов РЗЭ 0,8% поместили в раствор карбоната аммония концентрацией 3 моль/л (фиг.2), при ж:т = 1800 (фиг.3), времени перемешивания 5 часов и температуре 110°C (фиг. 4). Полученную пульпу фильтровали на вакуумном фильтре. Нерастворенная часть представляет собой карбонат кальция. Степень извлечения РЗЭ из фосфогипса в раствор по сумме составила 90%.

30 Полученный раствор при атмосферном давлении нагрели до 75°C и наблюдали выпадение осадка карбонатов из раствора со степенями осаждения, приведенными в табл.1. Полученный раствор после фильтрации направили на кристаллизацию и выделение сульфата аммония.

35 Пример 19 100 г фосфогипса с массовой долей суммы оксидов РЗЭ 0,8% поместили в раствор карбоната аммония концентрацией 3 моль/л (фиг.2), при ж:т = 1800 (фиг.3), времени перемешивания 4 часа и температуре 100°C (фиг. 4). Полученную пульпу фильтровали на вакуумном фильтре. Нерастворенная часть представляет собой карбонат кальция. Степень извлечения РЗЭ из фосфогипса в раствор по сумме составила 85%.

40 Полученный раствор при атмосферном давлении нагрели до 75°C и наблюдали выпадение осадка карбонатов из раствора со степенями осаждения, приведенными в табл.1. Полученный раствор после фильтрации направили на кристаллизацию и выделение сульфата аммония.

45 Пример 20 100 г фосфогипса с массовой долей суммы оксидов РЗЭ 0,8% поместили в раствор карбоната аммония концентрацией 3 моль/л (фиг.2), при ж:т = 1800 (фиг.3), времени перемешивания 4 часа и температуре 110°C (фиг. 4). Полученную пульпу фильтровали на вакуумном фильтре. Нерастворенная часть представляет собой карбонат кальция. Степень извлечения РЗЭ из фосфогипса в раствор по сумме составила 87%.

Полученный раствор при атмосферном давлении нагрели до 75°C и наблюдали выпадение осадка карбонатов из раствора со степенями осаждения, приведенными в табл.1. Полученный раствор после фильтрации направили на кристаллизацию и

выделение сульфата аммония.

Способ позволяет повысить глубину переработки фосфогипса с получением технического карбоната кальция и групп РЗЭ соединений за счет дробного разделения РЗЭ при разном времени осаждения.

5

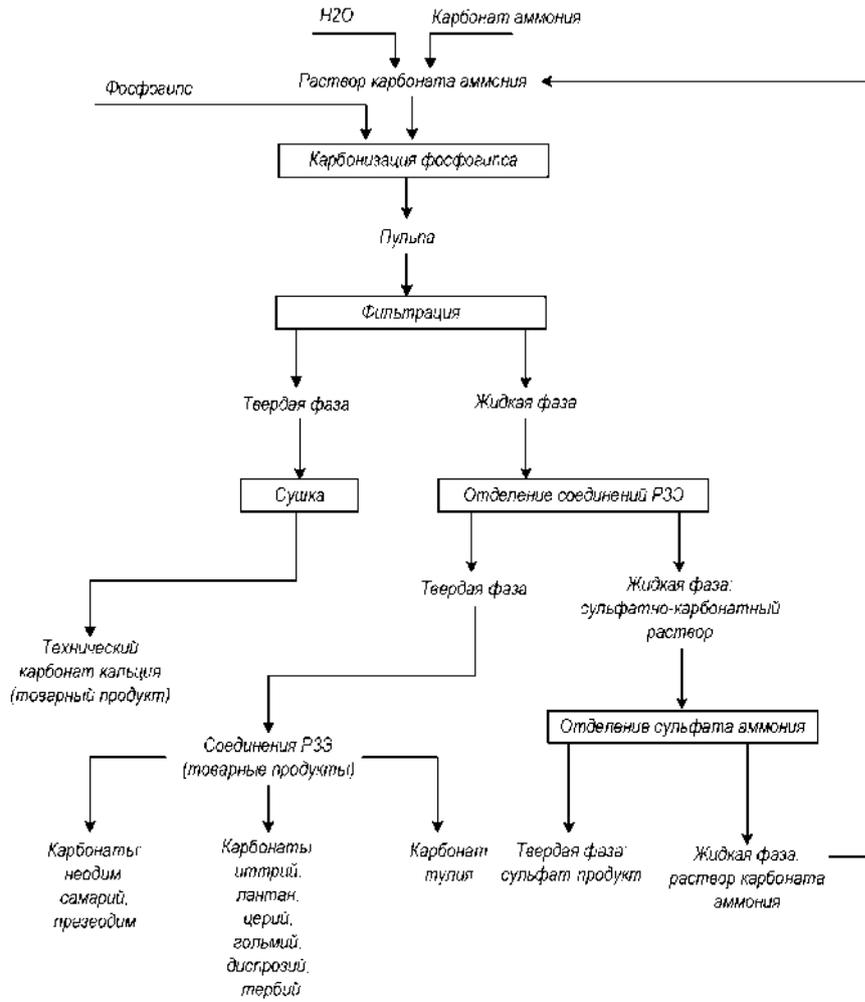
(57) Формула изобретения

Способ комплексной переработки фосфогипса, включающий обработку фосфогипса карбонатным раствором с концентрацией от 2 до 3 моль/л при соотношении Ж:Т от 1600 до 1800 в пересчете на сумму оксидов РЗЭ, которые содержатся в фосфогипсе, при этом обработку ведут от 4 до 5 ч при температуре от 100 до 110°C с получением твердой фазы, которая содержит карбонат кальция, и жидкой фазы, которая содержит сульфат-продукт, остаток карбоната и соединения РЗЭ, сушку твердой фазы до естественной влажности с получением товарного продукта в виде технического карбоната кальция, направление полученной жидкой фазы, содержащей сульфат-продукт, остаток карбоната и соединения РЗЭ, на стадию отделения соединений РЗЭ, которую выполняют осаждением из упомянутой жидкой фазы с получением осадка соединений РЗЭ, который отделяют, и жидкой фазы сульфатно-карбонатного раствора, которую кристаллизуют с получением сульфат-продукта и жидкой фазы раствора карбоната, которую отправляют на этап обработки фосфогипса карбонатным раствором, отличающийся тем, что в качестве карбонатного раствора используют раствор карбоната аммония, обработку фосфогипса карбонатным раствором ведут при давлении не менее 6 атм, полученная при этом жидкая фаза содержит в качестве сульфат-продукта сульфат аммония, в качестве остатка карбоната - карбонат аммония и в качестве соединений РЗЭ - их карбонатные комплексы, при этом при осаждении РЗЭ жидкую фазу нагревают при постоянном перемешивании до 75°C и давлении 1 атм с выпадением осадка карбонатов Pr, Nd, Sm в диапазоне от 13 до 30 мин, выпадением осадка карбонатов Tb, Dy, La, Ce, Ho, Y в диапазоне от 30 до 110 мин и карбоната Tm в диапазоне от 110 до 240 мин и получением товарного продукта в виде смеси упомянутых соединений РЗЭ, который отправляют на дальнейшую переработку, при этом полученную после отделения соединений РЗЭ жидкую фазу, содержащую сульфат-продукт и карбонат аммония, направляют на кристаллизацию с получением сульфата аммония и раствора карбоната аммония, который доукрепляют перед отправлением на этап обработки фосфогипса карбонатным раствором.

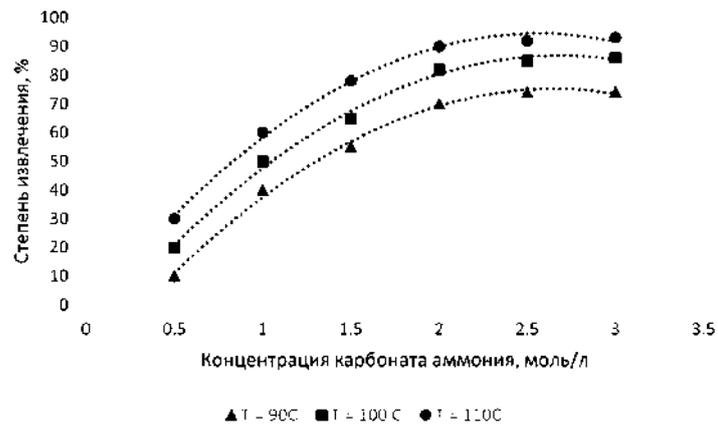
35

40

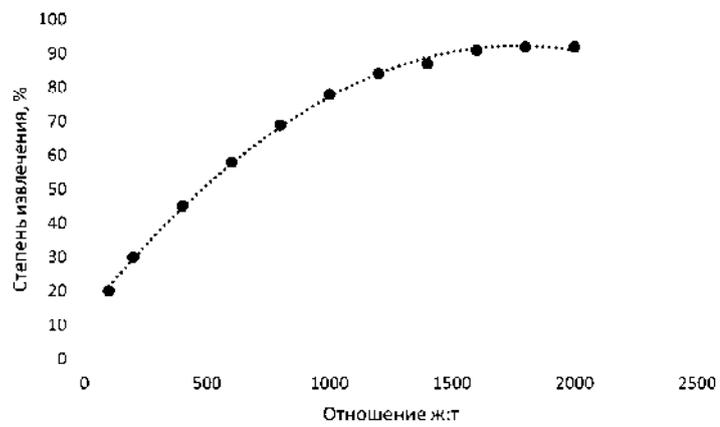
45



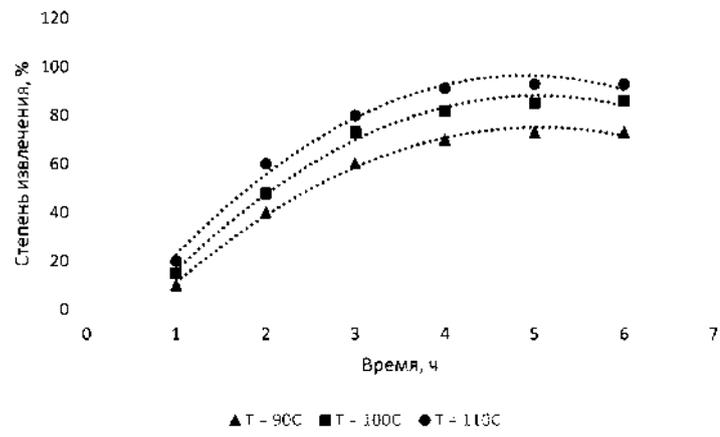
Фиг. 1



Фиг. 2



Фиг. 3



Фиг. 4