

Получение безводного нитрата кальция и кристаллического сульфата аммония из отхода производства фосфорных удобрений

© 2026. А. В. Шиляев¹, к. т. н., гл. специалист по научной работе производственной лаборатории, И. Д. Трошкина², д. т. н., профессор,

¹Филиал «КЧХК» АО «ОХК «УРАЛХИМ» в г. Кирово-Чепецке, 613040, Россия, г. Кирово-Чепецк, пер. Пожарный, д. 7,

²Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, 125047, Россия, г. Москва, Миусская площадь, д. 9, e-mail: Andrey.Shilyaev@uralchem.com

Производство экстракционной фосфорной кислоты и фосфорных минеральных удобрений приводит к образованию отходов, основным из которых является фосфогипс. Большая его часть размещается в отвалах на долгосрочное хранение. Фосфогипс можно рассматривать как потенциальный вторичный источник кальция, серы, фосфора и редкоземельных элементов цериевой группы. Описанные в литературе способы переработки фосфогипса не совершенны и не находят применения в промышленности из-за низкой стоимости основного продукта – сульфата кальция, а также высокой себестоимости выделяемых редкоземельных элементов (РЗЭ). Цель работы – разработка технологии получения безводного нитрата кальция, кристаллического сульфата аммония и концентрата РЗЭ из фосфогипса – отхода производства экстракционной фосфорной кислоты. Разработана принципиальная технологическая схема, позволяющая отделять концентрат РЗЭ от соединений кальция и серы, получая из последних продукты, цена которых в несколько раз выше стоимости основного вещества фосфогипса. С помощью предложенной технологии из фосфогипса получены кристаллический сульфат аммония, который можно использовать в качестве компонента минеральных удобрений, безводный нитрат кальция, отвечающий требованиям товарного продукта для сельского хозяйства и нефтедобычи, и концентрат РЗЭ.

Ключевые слова: фосфогипс, отход, производство фосфорной кислоты, сульфат аммония, безводный нитрат кальция, фосфомел, редкоземельные элементы, концентрат.

Calcium nitrate anhydrous and ammonium sulfate crystalline obtaining from phosphate fertilizers wastes

© 2026. A. V. Shilyaev¹ ORCID: 0009-0002-8291-4326, I. D. Troshkina² ORCID: 0000-0002-5523-0247

¹KCKK Branch of Uralchem JSC in Kirovo-Chepetsk, 7, Pozharny Side-St., Kirovo-Chepetsk, Russia, 613040,

²D.I. Mendeleev Russian University of Chemical Technology, 9, Miusskaya Sq., Moscow, Russia, 125047, e-mail: Andrey.Shilyaev@uralchem.com

Extractive phosphoric acid and phosphoric mineral fertilizers processing forms wastes, phosphogypsum is the main. Phosphogypsum is not widely used due to its low radioactivity. Most of it is accumulated in dumps for long-term storage. Phosphogypsum can be considered as a potential source of calcium, sulfur, phosphorus and rare earths (REs) of the cerium group. The aim of the work is to develop a technology for obtaining calcium nitrate $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ anhydrous, ammonium sulfate $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ crystalline and REs' concentrate from phosphogypsum. We develop a basic process flow diagram that allows separating REs' concentrate from calcium and sulfur compounds. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ is a product of the reaction between phosphogypsum and an excess of ammonium carbonate solution. The resulting phosphochalk is separated from the $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ solution by filtration. The $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ solution is neutralized with sulfuric acid to pH 4–6, evaporated, and $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ crystallized. Phosphochalk is dissolved in excess nitric acid. The resulting acidic $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ solution is cooled to -10°C to separate the $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ crystals. After the above separating the REs' concentrate is precipitated with ammonia. After washing with nitric acid at -10°C , the crystals are dissolved and neutralized with CaCO_3 to pH 4. The resulting chalk pulp is filtered, separating $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ solution from insoluble impurities of calcium phosphate and fluoride. The purified $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ solution is evaporated and granulated to obtain $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ anhydrous.

Keywords: phosphogypsum, waste, phosphoric acid processing, ammonium sulfate, calcium nitrate anhydrous, phosphochalk, rare earths, concentrate.

Мировое производство и потребление фосфорных удобрений увеличивается с ростом населения и необходимостью интенсификации производства сельскохозяйственной продукции. Базовые и интенсивные технологии, рассчитанные на высокую урожайность и качество получаемой сельхозпродукции, обуславливают применение высоких доз удобрений, в том числе фосфорных. Свыше 80 % апатитового концентрата, поставляемого АО «Апатит» на российские заводы минеральных удобрений, перерабатывается по сернокислотной технологии [1], что приводит к образованию отхода – фосфогипса, который складировать в отвалы на специально отведённых полигонах, занимающих большие площади. Так, по данным [2], площадь полигона Филиала «ВМУ» АО «ОХК «УРАЛХИМ» в г. Воскресенске составляет более 60 га.

Фосфогипс относится к малоопасным веществам (IV класс опасности). Наличие хранилищ фосфогипса меняет геохимическую обстановку в ландшафте [3]. По данным [4], это может проявляться в изменении физико-химических характеристик почвы и водных объектов, накоплении загрязняющих веществ, изменении водного и теплового режима территории. Выделяют основные загрязняющие элементы, которые накапливаются в окружающей среде вблизи отвалов фосфогипса: стронций, фтор, природные радионуклиды, тяжёлые и редкоземельные металлы [5, 6]. В зоне непосредственного влияния предприятий, перерабатывающих фосфорсодержащее сырьё, наблюдается увеличение валового содержания стронция, фтора, а также их подвижных водорастворимых форм, превышающих установленные значения ПДК для почв [7, 8].

Исследования по токсичности и биоаккумуляции редкоземельных элементов (РЗЭ) в окружающей среде в основном свидетельствуют о негативном воздействии на растения и живые организмы, однако данные о влиянии малых доз весьма противоречивы. Редкоземельные элементы входят в перечень веществ, воздействие которых может иметь экологически значимые последствия для функционирования экосистем [9]. В то же время РЗЭ находят применение в высокотехнологичных областях: производство цифровой и бытовой электроники, автомобилестроение, ветроэнергетика. Постоянно увеличивающийся спрос на них может привести к дефициту на рынке [10].

Увеличение отвалов фосфогипса в РФ, с учётом низкого уровня его утилизации

(2–4 %) и значительного объёма уже складированного отхода (~ 300 млн т на 2023 г.), создаёт необходимость поиска новых путей его использования как вторичного ресурса. В настоящее время общая масса промышленных отвалов фосфогипса в мире составляет 2 млрд т и ежегодно увеличивается на 150 млн т [11].

Продукты неполного разложения фосфатного сырья, а также тяжёлые элементы в составе фосфогипса, являются не только источником негативного воздействия на окружающую среду, но и одним из факторов, ограничивающих возможности его утилизации.

По данным [12], в составе апатитового концентрата содержание РЗЭ около 1 масс.%. При сернокислотной переработке основная часть РЗЭ (до 0,4–0,5 масс.%) переходит в фосфогипс в виде фосфатов ввиду малой их растворимости в экстракционной фосфорной кислоте.

Использование фосфогипса в качестве мелиоранта [13, 14] может привести к накоплению в почвах РЗЭ, стронция, фтора и радионуклидов. При внесении в почву фосфогипса в дозах от 1 до 5 т/га в течение 5 лет количество накопленных РЗЭ может составить до 100 кг/га или около 30 мг/кг почвы.

Из-за слабой радиоактивности большая часть фосфогипса размещается в отвалах на долгосрочное хранение. Такой способ хранения и увеличение отвалов оказывают неблагоприятные экологические последствия, но промышленных технологий переработки фосфогипса на текущий момент не существует. В то же время, фосфогипс можно рассматривать как потенциальный вторичный источник кальция, серы, фосфора и РЗЭ цериевой группы.

Цель работы – разработка технологии получения безводного нитрата кальция, кристаллического сульфата аммония и концентрата редкоземельных элементов из фосфогипса – отхода производства экстракционной фосфорной кислоты.

Объекты и методы исследования

В работе использовали фосфогипс – отход производства фосфорных удобрений в Филиале «ВМУ» АО «ОХК «УРАЛХИМ» в г. Воскресенске – следующего состава (в %): $\Sigma\text{Ca, Sr} - 21,2$; $\text{SO}_4^{2-} - 45,6$; $\text{P}_2\text{O}_5 - 1,4$; $\text{F}^- - 0,3$; $\Sigma\text{РЗЭ} - 0,4$; $\text{H}_2\text{O} - 21,6$.

При полугидратном способе переработки апатитового концентрата образуется фосфогипс полугидрат $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, который в процессе хранения в отвалах активно поглощает влагу и переходит в фосфогипс дигидрат

Таблица 1 / Table 1

Гранулометрический состав фосфогипса после измельчения
Phosphogypsum granulometric composition after grinding

Фракция, мкм / Fraction, μm	Содержание, масс. % / Content, wt. %
< 3	2,6
3–4	0,8
4–5	0,6
5–10	3,5
10–20	5,5
20–50	16,7
50–100	28,3
100–200	32,2
> 200	9,7

$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, при этом формируются цементационные структурные связи [2].

Измельчение фосфогипса проводили в шаровой мельнице до среднего размера частиц 95 мкм. Гранулометрический состав измельчённого фосфогипса представлен в таблице 1.

В качестве реагентов для переработки фосфогипса использовали полупродукты, получаемые при производстве минеральных удобрений в Филиале КЧХК: раствор азотной кислоты 58 %, раствор карбоната аммония 33 % с содержанием свободного аммиака 3 %.

Содержание компонентов определяли химическими и физико-химическими методами: сумму соединений кальция и стронция (в пересчёте на кальций) – по МЗУ-112-2020 (ФР.1.31.2020.37126), сульфаты – по ГОСТ EN 15749-2013 Метод А, фосфаты (в пересчёте на P_2O_5) – по ГОСТ 20851.2-75, фтор – по ГОСТ 24596.7-2015, содержание суммы РЗЭ – спектрофотометрическим методом с Арсеназо III [15].

Размер частиц определяли с помощью лазерного анализатора Analysette 22 Comfort (Fritsch) с диспергированием анализируемых частиц в жидкости по ГОСТ Р 8.777-2011.

Мутность растворов нитрата кальция определяли нефелометрическим методом на приборе турбидиметр НАСН 2100 АН по МЗУ-2-2016 (ФР.1.31.2018.29933).

Эксперименты проводили в двукратной повторности. Статистическую обработку результатов количественного химического анализа проводили по методу наименьших квадратов в соответствии с требованиями РМГ-54-2002.

Результаты и обсуждение

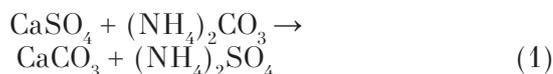
Существует ряд описанных в литературе и запатентованных технологий переработки

фосфогипса с извлечением солей редкоземельных металлов [16–18]. Описанные способы переработки фосфогипса имеют недостатки и не находят применения в промышленности из-за низкой стоимости основного продукта – сульфата кальция, производство которого создаёт основную экономическую составляющую, а также высокой себестоимости получаемых при этом РЗЭ.

Разработана принципиальная технологическая схема, позволяющая отделять концентрат РЗЭ от соединений кальция и серы, получая из последних соединения, цена которых в несколько раз выше стоимости основного вещества фосфогипса: безводный нитрат кальция, кристаллический сульфат аммония. Оба эти соединения находят применение в промышленности и сельском хозяйстве. Нитрат кальция является ценным физиологически щелочным удобрением и компонентом буровых растворов нефтедобычи, а сульфат аммония – компонентом минеральных удобрений, содержащим два питательных элемента (азот и серу).

Предлагаемая схема переработки фосфогипса (рис. 1) предусматривает конверсию исходного сырья с получением раствора сульфата аммония и фосфомела, последующую переработку получаемого мела в нитрат кальция с получением безводного $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ и концентрата РЗЭ. Из раствора сульфата аммония предполагается получение кристаллического сульфата аммония для использования в качестве компонента минеральных удобрений.

Конверсию фосфогипса проводили раствором карбоната аммония с получением раствора сульфата аммония и карбоната кальция (1):



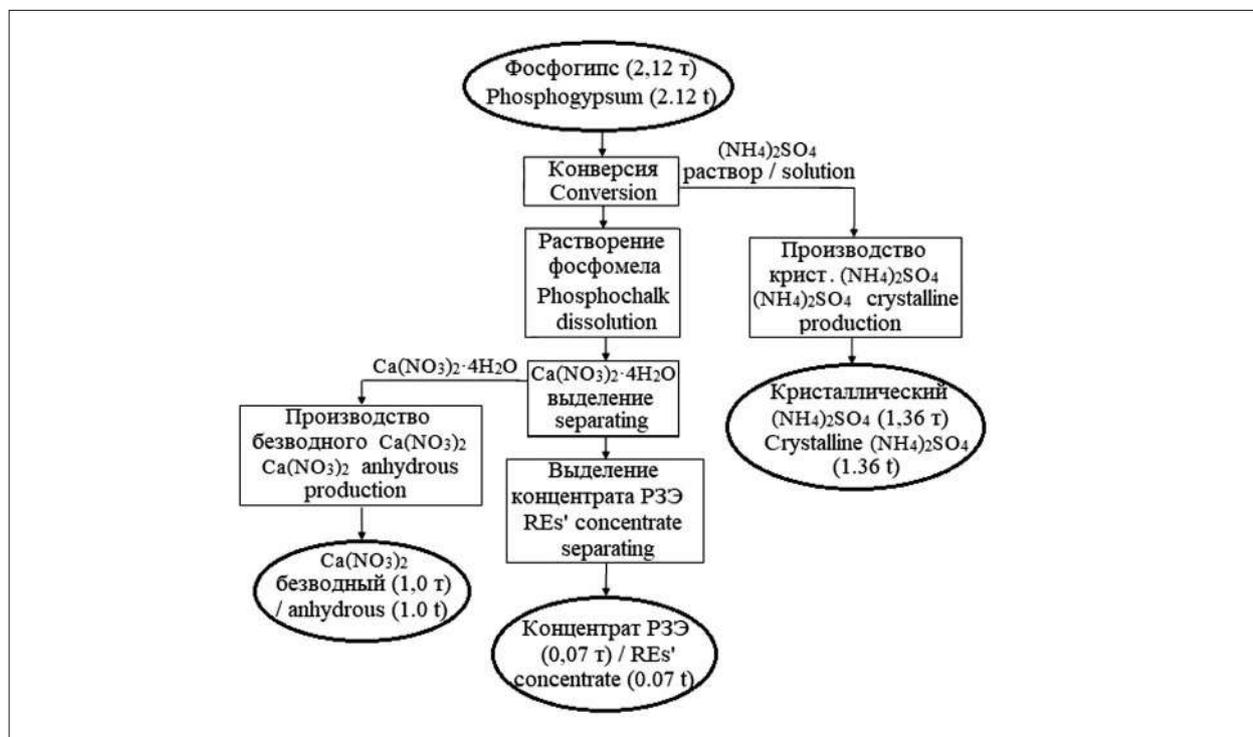


Рис. 1. Принципиальная технологическая схема получения безводного нитрата кальция, кристаллического сульфата аммония и концентрата редкоземельных элементов из фосфогипса
Fig. 1. Basic process flow diagram for obtaining calcium nitrate anhydrous, ammonium sulfate crystalline, and rare earths' concentrate from phosphogypsum

Таблица 2 / Table 2

Химический состав промытого фосфомела и раствора сульфата аммония
 Chemical composition of washed phosphochalk* and ammonium sulfate solution

Промытый фосфомел (в пересчёте на сухое вещество) / Washed phosphochalk (in terms of dry matter)		Раствор сульфата аммония Ammonium sulfate solution	
Компонент / Component	масс.% / wt.%	Компонент / Component	масс.% / wt.%
CaCO ₃	85,5	(NH ₄) ₂ SO ₄	28,5
Ca ₃ (PO ₄) ₂	0,8	(NH ₄) ₂ CO ₃	5
CaSO ₄	5,2	NH ₃	0,3
CaF ₂	0,8	F ⁻	< 0,03
(NH ₄) ₂ SO ₄	1,4	P ₂ O ₅	< 0,03
ΣРЗЭ (в пересчёте на La) ΣRE (in terms of La)	0,5	ΣРЗЭ (в пересчёте на La) ΣRE (in terms of La)	< 0,01
Нерастворимый в азотной кислоте остаток / Residue insoluble in nitric acid	5	pH	8,5

Note: * – technical-grade calcium carbonate; RE – rare earths.

Навеску фосфогипса дозировали в раствор карбоната аммония, после чего выдерживали при перемешивании в течение заданного промежутка времени (2–6 ч) при температуре 25–60 °С. Расход раствора карбоната аммония составлял от 100 до 130 % от стехиометрического значения на кальций в исходном сырье. Далее полученную пульпу фильтровали под вакуумом (0,5 атм.), в качестве фильтро-

ткани использовали полипропилен. Осадок (влажный фосфомел) промывали водой в соотношении 1 : 2. Фильтрат (раствор сульфата аммония), осадок и промывную воду анализировали на содержание основных компонентов.

Характеристика и химический состав получаемых продуктов приведены в таблице 2. Из данных видно, что в процессе конверсии фосфогипса раствором карбоната аммония

в фосфомел РЗЭ не переходят в карбонатный раствор ввиду их малой растворимости [19] и концентрируются в фосфомеле. Содержание РЗЭ в фосфомеле со степенью конверсии не менее 95 % составило 0,5 масс.%. Содержание РЗЭ в растворе сульфата аммония – менее 0,01 масс.%.
 Образующийся в результате конверсии раствор сульфата аммония может быть использован для получения кристаллического сульфата аммония, который предварительно необходимо подкислить серной кислотой до рН 4–6 для перевода избытка карбоната аммония и свободного аммиака в сульфат. Далее раствор сульфата аммония упаривают при температуре кипения (115 °С), внося свежие порции подкисленного фильтрата, до получения суспензии с содержанием кристаллов масс.%. Кристаллы сульфата аммония фильтруют под вакуумом (0,5 атм.). В качестве фильтрующего материала можно использовать полипропиленовые фильтроткани, отличающиеся высокой химической устойчивостью. Кристаллы сушат при температуре 105 °С. Содержание компонентов в сухих кристаллах составит, масс. %: $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ – 99,7; P_2O_5 – 0,1; F^- – 0,01.

Средний размер кристаллов по данным лазерного анализа составил 466 мкм, содержание фракции размером более 0,5 мм 56 масс.%

(рис. 2). Товарный продукт, в соответствии с требованиями ГОСТ 9097-82, должен содержать не менее 80 масс.% фракции размером более 0,5 мм, поэтому после дополнительной классификации полученный кристаллический сульфат аммония может быть использован как компонент сложных минеральных удобрений в качестве источника легкодоступной серы.

Для получения безводного нитрата кальция и концентрата РЗЭ фосфомел растворили в азотной кислоте, избыток которой увеличивает степень выделения тетрагидрата нитрата кальция. Полученную пульпу, содержащую избыток азотной кислоты, нитрат кальция, нитраты редкоземельных металлов, сульфат кальция и нерастворимый в кислоте остаток соединений кремния отфильтровали. Из фильтрата, содержащего (масс.%): Са – 10,6; P_2O_5 – 0,42; HNO_3^- – 10; F^- – 0,015; РЗЭ – 0,2, выделили тетрагидрат нитрата кальция кристаллизацией при температуре –10 °С, далее кристаллы отфильтровали на вакуум-фильтре и промыли охлаждённой до –10 °С азотной кислотой. Из фильтрата, полученного после отделения четырёхводного нитрата кальция, осаждали концентрат РЗЭ водным раствором аммиака. Содержание Σ РЗЭ в концентрате составило 16 масс.%.
 Согласно принципиальной технологической схеме, представленной на рисунке 1, без-

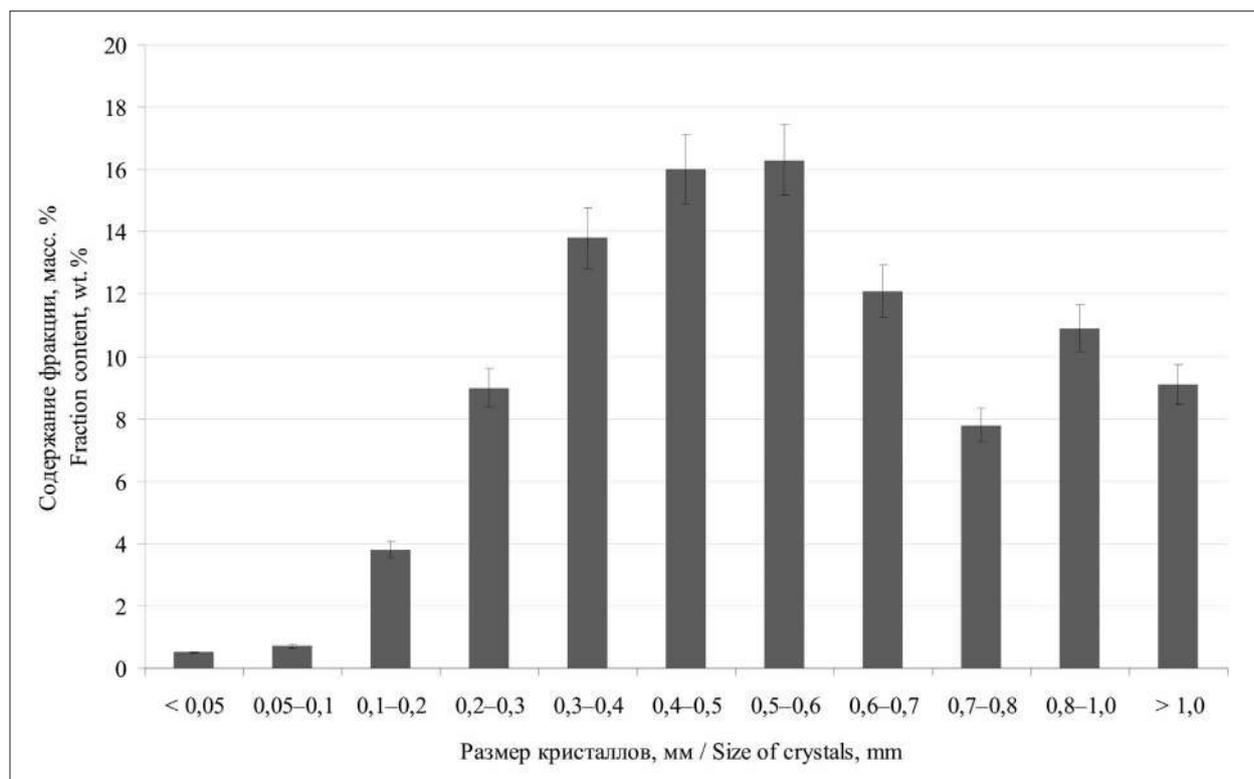


Рис. 2. Размер кристаллов сульфата аммония, мм / Fig. 2. Size of ammonium sulfate crystal, mm

Литература

водный нитрат кальция получали из промытых азотной кислотой кристаллов тетрагидрата нитрата кальция $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, содержащих 10–12 % свободной азотной кислоты за счёт захваченной жидкой фазы.

Получение безводного нитрата кальция проводили в полунепрерывном режиме. При температуре 55–60 °С захваченную кристаллами азотную кислоту нейтрализовали избытком конверсионного мела до pH 4, при котором примеси фосфатов и фторидов осаждаются в виде солей кальция. Полученную пульпу с избытком мела дополнительно нейтрализовали водным раствором аммиака до pH 5, затем вводили воду в количестве, обеспечивающем получение после фильтрации 45–50 % раствора нитрата кальция. Меловую пульпу нитрата кальция фильтровали на лабораторном фильтр-прессе под давлением 5 атм., в качестве фильтровальной ткани использовали ткань «Nordfelt» (г. Санкт-Петербург, арт. WMA008C1). После фильтрации раствор нитрата кальция упаривали и сушили в сушильном шкафу при температуре 180 °С до получения безводного нитрата кальция.

Характеристика и состав получаемого безводного нитрата кальция из промежуточных продуктов переработки фосфогипса соответствуют требованиям товарного нитрата кальция: массовая доля $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ – не менее 96 %, массовая доля воды – не более 3 %, массовая доля нерастворимого остатка – не более 0,1 %, мутность 50 % раствора нитрата кальция – не более 20 NTU [20].

Разработанный способ переработки фосфогипса с получением концентрата РЗЭ, безводного нитрата кальция и кристаллического сульфата аммония из отходов производства экстракционной фосфорной кислоты запатентован [21].

Заключение

Разработан и запатентован способ переработки фосфогипса – отхода производства фосфорных удобрений. Показана возможность использования фосфогипса в качестве вторичного сырья для получения соединений кальция, серы и концентрата редкоземельных элементов. Из фосфогипса получены кристаллический сульфат аммония, который можно использовать в качестве компонента минеральных удобрений, безводный нитрат кальция, отвечающий требованиям товарного продукта для сельского хозяйства и нефтедобычи, и концентрат редкоземельных элементов.

1. Локшин Э.П., Тареева О.А. Разработка технологий извлечения редкоземельных элементов при сернокислотной переработке Хибинского апатитового концентрата на минеральные удобрения / под ред. П.Б. Громова. Апатиты: КНЦ РАН, 2015. 268 с.

2. Кравченко П.А., Куликова О.А., Волгарева Е.А., Костылев А.А., Лещенко М.И. Перспективы исследований фосфогипса как материала для строительства // Известия Петербургского государственного университета путей сообщения. 2024. Т. 21. № 1. С. 7–21. doi: 10.20295/1815-588X-2024-01-7-21

3. Papaslioti E.M., Pérez-López R., Parviainen A., Macías F., Delgado-Huertas A., Garrido C.J., Marchesi C., Nieto J.M. Stable isotope insights into the weathering processes of a phosphogypsum disposal area // Water Res. 2018. V. 140. P. 344–353. doi: 10.1016/j.watres.2018.04.060

4. Pérez-López R., Macías F., Cánovas C.R., Sarmiento A.M., Pérez-Moreno S.M. Pollutant flows from a phosphogypsum disposal area to an estuarine environment: An insight from geochemical signatures // Sci. Total Environ. 2016. V. 553. P. 42–51. doi: 10.1016/j.scitotenv.2016.02.070

5. Мельникова А.Д., Хомяков Д.М. Загрязнение почвенного покрова в импактной зоне предприятий по производству комплексных минеральных удобрений // Экологически безопасное развитие сельских территорий и сохранение водных объектов: сб. науч. трудов междунар. семинаров, проведенных в рамках Российско-Финляндского проекта SE717 в 2013–2015 гг. СПб.: ИАЭП, 2016. С. 73–75.

6. Kamel N.H.M. Natural radioactivity and radiation protection in use of phosphogypsum waste product samples // Radiochemistry. 2012. V. 54. P. 92–97. doi: 10.1134/S1066362212010146

7. Петренко Д.В., Белюченко И.С. Влияние отходов Белореченского химзавода на содержание стронция в окружающих ландшафтах // Экологический вестник Северного Кавказа. 2012. Т. 8. № 1. С. 4–79.

8. Yakovlev A.S., Kaniskina M.A., Terekhova V.A. Ecological evaluation of artificial soils treated with phosphogypsum // Eurasian Soil Sc. 2013. V. 46. P. 697–703. doi: 10.1134/S1064229313060124

9. Олькова А.С., Сысолятина М.А. Источники, токсичность и биоаккумуляция редкоземельных элементов в окружающей среде: обзор // Теоретическая и прикладная экология. 2024. № 1. С. 19–30. doi: 10.25750/1995-4301-2024-1-019-030

10. Крюков В.А., Яценко В.А., Крюков Я.В. Редкоземельная промышленность – реализовать имеющиеся возможности // Горная промышленность. 2020. № 5. С. 68–84. doi: 10.30686/1609-9192-2020-5-68-84

11. Лычева М.А. Особенности инженерно-геологических условий формирования отвалов фосфогипса // Научный вестник Московского Государственного Горного Университета. 2011. № 3. С. 53–58.

12. Маслобоев В.А., Лебедев В.Н. Редкоземельное сырьё Кольского полуострова и проблемы его комплексной переработки. Апатиты: КНЦ АН СССР, 1991. 151 с.

13. Добрыдnev Е.Н., Локтионов М.Ю. Основные результаты исследования агроэкологической эффективности фосфогипса в земледелии Краснодарского края // Плодородие. 2013. № 1. С. 7–9.

14. Аканова Н.И. Фосфогипс нейтрализованный – перспективное агрохимическое средство интенсификации земледелия (по материалам семинаров ОАО «МХК» ЕвроХим) // Плодородие. 2013. № 1. С. 2–6.

15. Аналитическая химия редкоземельных элементов и иттрия / под ред. И.В. Тананаева. М.: Наука, 1966. 186 с.

16. Локшин Э.П., Тарева О.А., Калинин В.Т. Способ переработки фосфогипса // Патент РФ 2487083 С1. Заявление: 2012115129/05, 16.04.2012. Дата публикации: 10.07.2013. Бюлл. 19.

17. Колокольников В.А., Титов В.М., Шатов А.А. Способ комплексной переработки фосфогипса // Патент РФ 2258036 С1. Заявление: 2004117641/15, 09.06.2004. Дата публикации: 10.08.2005. Бюлл. 22.

18. Успехи в химии и технологии редкоземельных элементов / под ред. Л. Айринга. М.: Металлургия, 1970. 360 с.

19. Нитрат кальция безводный [Электронный ресурс] <https://tech.uralchem.ru/catalog/special/nitrat-kaltsiya-bezvodnyy/> (Дата обращения: 27.10.2025).

20. Медянцева Д.Г., Шилиев А.В., Фокина М.Л. Способ извлечения редкоземельных элементов из фосфогипса // Патент РФ 2739409 С1. Заявление: 2020111605, 19.03.2020. Дата публикации: 23.12.2020. Бюлл. 36.

References

1. Lokshin E.P., Tareeva O.A. Technologies development for the extraction of rare earth elements while sulfuric acid processing of Khibiny apatite concentrate for mineral fertilizers production / Ed. P.B. Gromov. Apatity: KSC RAS, 2015. 268 p. (in Russian).

2. Kravchenko P.A., Kulikova O.A., Volgareva E.A., Kostylev A.A., Leshchenko M.I. Prospects for research of phosphogypsum as a material for construction // Proceedings of Petersburg Transport University. 2024. V. 21. No. 1. P. 7–21 (in Russian). doi: 10.20295/1815-588X-2024-01-7-21

3. Papaslioti E.M., Pérez-López R., Parviainen A., Macías F., Delgado-Huertas A., Garrido C.J., Marchesi C., Nieto J.M. Stable isotope insights into the weathering processes of a phosphogypsum disposal area // Water Res. 2018. V. 140. P. 344–353. doi: 10.1016/j.watres.2018.04.060

4. Pérez-López R., Macías F., Cánovas C.R., Sarmiento A.M., Pérez-Moreno S.M. Pollutant flows from a phosphogypsum disposal area to an estuarine environment: An insight from geochemical signatures // Sci. Total Environ. 2016. V. 553. P. 42–51. doi: 10.1016/j.scitotenv.2016.02.070

5. Melnikova A.D., Khomyakov D.M. Soil cover pollution in the impact zone of complex mineral fertilizer production enterprises // Environmentally safe development of rural areas and preservation of water bodies: sbornik nauchnykh trudov mezhdunarodnykh seminarov, proveden-

nykh v ramkakh Rossiysko-Finlyandskogo proekta SE717. St. Petersburg: IAEP, 2016. P. 73–75 (in Russian).

6. Kamel N.H.M. Natural radioactivity and radiation protection in use of phosphogypsum waste product samples // Radiochemistry. 2012. V. 54. P. 92–97. doi: 10.1134/S1066362212010146

7. Petrenko D.V., Belyuchenko I.S. How wastes from chemical factory in Belorechensk affect strontium content in the surrounding landscapes // The North Caucasus Ecological Herald. 2012. V. 8. No. 1. P. 4–79 (in Russian).

8. Yakovlev A.S., Kaniskin M.A., Terekhova V.A. Ecological evaluation of artificial soils treated with phosphogypsum // Eurasian Soil Sc. 2013. V. 46. P. 697–703. doi: 10.1134/S1064229313060124

9. Olkova A.S., Sysolyatina M.A. Sources, toxicity and bioaccumulation of rare earths in the environment: review // Theoretical and Applied Ecology. 2024. No. 1. P. 19–30 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2024-1-019-030

10. Kryukov V.A., Yatsenko V.A., Kryukov Ya.V. Rare earth industry – how to take advantage of opportunities // Russian Mining Industry. 2020. No. 5. P. 68–84 (in Russian). doi: 10.30686/1609-9192-2020-5-68-84

11. Lycheva M.A. Features of geotechnical conditions of the phosphogypsum dumps' forming // Nauchnyy vestnik Moskovskogo Gosudarstvennogo Gornogo Universiteta. 2011. No. 3. P. 53–58 (in Russian).

12. Masloboev V.A., Lebedev V.N. Rare earth raw materials of the Kola Peninsula and problems of its complex processing. Apatity: KNTs AN SSSR, 1991. 151 p. (in Russian).

13. Dobrydnev E.N., Loktionov M.Yu. Main results of studying the agroecological efficiency of phosphogypsum in the agriculture of Krasnodar Krai // Plodorodie. 2013. No. 1. P. 7–9 (in Russian).

14. Akanova N.I. Neutralized phosphogypsum, a promising agrochemical for farming intensification (from materials of EuroChem seminars) // Plodorodie. 2013. No. 1. P. 2–6 (in Russian).

15. Analytical chemistry of rare earth elements and yttrium / Ed. I.V. Tananaev. Moskva: Nauka, 1966. 186 p. (in Russian).

16. Lokshin E.P., Tareeva O.A., Kalinnikov V.T. Method of processing phosphogypsum // Patent RU 2487083 C1. Application: 2012115129/05, 16.04.2012. Date of publication: 10.07.2013. Bull. 19 (in Russian).

17. Kolokolnikov V.A., Titov V.M., Shatov A.A. Phosphogypsum integrated processing method // Patent RU 2258036 C1. Application: 2004117641/15, 09.06.2004. Date of publication: 10.08.2005. Bull. 22 (in Russian).

18. Progress in the science and technology of the rare earths / Ed. L. Eyring. Moskva: Metallurgiya, 1970. 360 p. (in Russian).

19. Calcium nitrate anhydrous [Internet resource] <https://tech.uralchem.ru/catalog/special/nitrat-kaltsiya-bezvodnyy/> (Accessed: 27.10.2025).

20. Medyantseva D.G., Shilyaev A.V., Fokina M.L. Method of extracting rare-earth elements from phosphogypsum // Patent RU 2739409 C1. Application: 2020111605, 19.03.2020. Date of publication: 23.12.2020. Bull. 36 (in Russian).