

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **045674**(13) **B1**(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**(45) Дата публикации и выдачи патента
2023.12.14(21) Номер заявки
202292547(22) Дата подачи заявки
2021.03.05(51) Int. Cl. **C22B 59/00** (2006.01)
C22B 60/02 (2006.01)
C22B 3/06 (2006.01)
C22B 3/22 (2006.01)
C22B 3/44 (2006.01)

(54) СПОСОБ СЕЛЕКТИВНОГО ОТДЕЛЕНИЯ ТОРИЯ И ЦЕРИЯ ОТ ТВЕРДОГО КОНЦЕНТРАТА, СОДЕРЖАЩЕГО СОЕДИНЕНИЯ ЭТИХ МЕТАЛЛОВ И ОДНОГО ИЛИ НЕСКОЛЬКИХ ДРУГИХ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ, И СООТВЕТСТВУЮЩИЙ КИСЛЫЙ РАСТВОР СОЕДИНЕНИЙ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

(31) **20161399.9**(32) **2020.03.06**(33) **EP**(43) **2022.11.01**(86) **PCT/EP2021/055557**(87) **WO 2021/176037 2021.09.10**(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
**ЯРА ИНТЕРНЭШНЛ АСА; РИТЕК
АС (NO)**(72) Изобретатель:
**Йоргенсен Том Р., Родаль Фредрик,
Спорстол Сигве (NO)**(74) Представитель:
**Гизатуллина Е.М., Угрюмов В.М.,
Строкова О.В., Гизатуллин Ш.Ф.,****Костюшенкова М.Ю., Джермакян Р.В.
(RU)**(56) **RENATA D. ABREU ET AL:** "Purification of rare earth elements from monazite sulphuric acid leach liquor and the production of high-purity ceric oxide", *MINERALS ENGINEERING*, vol. 23, no. 6, 1 May 2010 (2010-05-01), pages 536-540, XP055085814, ISSN: 0892-6875, DOI: 10.1016/j.mineng.2010.03.010 pages 537-540; figure 2
US-A-3594117**MCNEICE JAMES ET AL:** "Oxidative precipitation of cerium in acidic chloride solutions: part I - Fundamentals and thermodynamics", *HYDROMETALLURGY*, vol. 184, 21 December 2018 (2018-12-21), pages 140-150, XP085613642, ISSN: 0304-386X, DOI: 10.1016/J.HYDROMET.2018.12.018 pages 141-145; figure 2
**DD-A-65075
WO-A2-2016058007**

(57) Настоящее изобретение относится к способу отделения тория и церия от твердого концентрата, содержащего соединения тория, церия и одного или нескольких других редкоземельных металлов и получаемого посредством увеличения до 1,8 значения pH водной композиции, содержащей от 6 до 21 мас.% азотной кислоты, от 25 до 33 мас.% фосфорной кислоты, от 3,5 до 5 мас.% кальция и определенные количества тория, церия и одного или нескольких других редкоземельных металлов, причем массовое процентное содержание представлено по отношению к полной массе водной композиции, с последующим осаждением и отделением твердого концентрата, содержащего соединения тория и церия. Способ включает следующие стадии: (a) введение твердого концентрата в контакт с кислотой, в результате чего получается композиция, у которой значение pH составляет менее чем 0,5, (b) введение кислой композиции, полученной на стадии (a), в реакцию с озоном или нагревание кислой композиции, полученной на стадии (a), при температуре в диапазоне от 110°C до 130°C в течение периода времени в диапазоне от 1 до 3 ч, в результате чего происходит окисление ионов церия в кислой композиции до степени окисления +IV, (c) увеличение до уровня, составляющего не более чем 2, в том числе находящегося в диапазоне от 1 до 2, значения pH композиции, полученной на стадии (b), в результате чего происходит осаждение соединений тория и церия, и (d) отделение твердого концентрата, содержащего соединения тория и церия от композиции, полученной на стадии (c), с получением водного кислого раствора соединений редкоземельных металлов, обедненного торием и церием. Кроме того, настоящее изобретение относится к водному кислому раствору соединений редкоземельных металлов, обедненному торием и церием и получаемому способом согласно настоящему изобретению.

B1**045674****045674****B1**

Область техники настоящего изобретения

Настоящее изобретение относится к области редкоземельных металлов и, более конкретно, к селективному отделению тория и церия от твердого концентрата, содержащего соединения тория, церия и других редкоземельных металлов.

Предшествующий уровень техники настоящего изобретения

Группу редкоземельных металлов составляют семнадцать химических элементов (церий (Ce), диспрозий (Dy), эрбий (Er), европий (Eu), гадолиний (Gd), гольмий (Ho), лантан (La), лютеций (Lu), неодим (Nd), празеодим (Pr), прометий (Pm), самарий (Sm), скандий (Sc), тербий (Tb), тулий (Tm), иттербий (Yb) и иттрий (Y)).

Все редкоземельные элементы представляют собой металлы, и эту группу часто называют термином "редкоземельные элементы" или "редкоземельные металлы". Указанные металлы имеют множество аналогичных свойств, в результате чего они часто присутствуют совместно в геологических отложениях. Когда редкоземельный металл присутствует в составе соединения, такое соединение называют термином "соединение редкоземельного элемента". Редкие земли также называют термином "оксиды редкоземельных элементов", потому что многие из них, как правило, имеются в продаже в виде оксидных соединений.

Редкоземельные металлы и содержащие их сплавы находят применение в многочисленных устройствах, которые люди используют в повседневной жизни, такие как компьютерные запоминающие устройства, цифровые универсальные диски (DVD), перезаряжаемые аккумуляторные батареи, сотовые телефоны, каталитические конвертеры, магниты, флуоресцентные осветительные устройства и многие другие устройства.

В течение последних двадцати лет увеличилась потребность в многочисленных устройствах, для изготовления которых требуются редкоземельные металлы. Соединения редкоземельных элементов присутствуют в многочисленных перезаряжаемых аккумуляторных батареях. Увеличению потребности в этих аккумуляторных батареях способствует потребность в портативных электронных устройствах, такие как сотовые телефоны, электронные книги, навигационные устройства глобальной системы позиционирования (GPS), портативные компьютеры, фото- и видеокамеры, а также электрические и гибридные транспортные средства, продажам которых способствуют беспокойства в отношении энергетической независимости и климатических изменений.

Редкоземельные элементы находят применение в качестве катализаторов, люминофоров и шлифовальных средств, причем их используют в устройствах для контроля загрязнения воздуха, светящихся экранов на электронных устройствах и шлифования стекла оптического качества. Согласно прогнозам должна резко увеличиться потребность во всех указанных изделиях.

Было обнаружено, что присутствие церия производит воздействие на извлечение других редкоземельных металлов. Таким образом, отделение церия оказывается необходимым в целях доведения до максимума степени извлечения редкоземельных металлов, не представляющих собой церий.

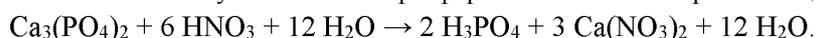
Кроме того, поскольку добываемые редкоземельные минералы присутствуют, главным образом, в составе руд и горных пород, в которых содержится радиоактивный торий, этот радиоактивный торий также часто извлекается вместе с редкоземельными металлами. Учитывая связанные с торием проблемы радиоактивности (см. работу Z. Zhu и др., "Отделение урана и тория от редкоземельных металлов для производства редкоземельных металлов: обзор" в журнале Minerals Engineering, 2015, том 77, страницы 185-196), торий следует удалять с максимально возможной эффективностью, чтобы обеспечивать возможность безопасного обращения с концентратом редкоземельных металлов.

Таким образом, поскольку торий и редкоземельные металлы, в том числе церий, часто извлекают совместно из добываемых редкоземельных минералов, должны быть решены две проблемы:

1. радиоактивный торий необходимо эффективно отделять от редкоземельных металлов, чтобы обеспечить безопасное обращение с концентратом редкоземельных металлов, например, на последующих стадиях очистки;

2. церий также необходимо эффективно отделять от других редкоземельных металлов, чтобы обеспечить максимальную степень извлечения редкоземельных металлов, не представляющих собой церий.

Указанные проблемы возникают, в частности, в отношении технологического материала нитрофосфатного процесса (также известного как процесс Одда), который представляет собой способ промышленного производства азотных удобрений. В этом способе предусмотрено подкисление фосфатной горной породы азотной кислотой с получением смеси фосфорной кислоты и нитрата кальция.



В качестве технологической стадии получают твердый концентрат, содержащий соединения тория, церия и одного или нескольких других редкоземельных металлов и получаемый посредством нейтрализации до значения pH 1,8 водной композиции, содержащей от 6 до 21 мас.% азотной кислоты, от 25 до 33 мас.% фосфорной кислоты, от 3,5 до 5 мас.% кальция и определенные количества соединений тория, церия и одного или нескольких других редкоземельных металлов, причем массовое процентное содержание представлено по отношению к полной массе водной композиции.

В патенте RU2573905C (Лаборатория инновационных технологий, 2014 г.) раскрыт способ, который может быть использован для обработки и дезактивации редкоземельного концентрата (REC), который производят из апатитного концентрата и для переработки продуктов обработки REC, таких как фосфогипс и фосфорная кислота. Редкоземельный концентрат, содержащий соединения урана и тория, растворяют в азотной кислоте в процессе нагревания и перемешивания, в результате чего происходит растворение любого осадка. Раствор затем разбавляют водой и охлаждают. После этого добавляют пероксид водорода, в результате чего происходит восстановления от 98,0 до 99,5% церия (+IV) до церия (+III). Затем торий отделяют посредством соосаждения с сульфатом бария посредством добавления сульфатов и растворимых соединений бария и осуществляют нейтрализацию азотнокислого раствора до значения pH от 2,5 до 3,9 при температуре от 35 до 45°C в течение от 1,0 до 1,5 ч. Содержащий барий и торий осадок и азотнокислый раствор разделяют посредством фильтрации.

В патенте US3111375 (F. Gottdenker и P. Krumholz, 1961 г.) раскрыт способ, в котором сначала трехвалентные редкоземельные металлы отделяют от церия и тория. На второй стадии церий отделяют от тория. В результате щелочной обработки монацита получается смесь оксидов редкоземельных металлов и оксида тория, и после этого осуществляют высушивание и нагревание в присутствии воздуха до температуры, составляющей более чем 100°C и предпочтительно от 130°C до 140°C, в результате чего содержащийся в смеси церий превращается в диоксид церия.

В работе Центра ядерных технологических разработок (Белу-Оризонти, Бразилия), опубликованной в журнале Minerals Engineering, 23 (2010) 536-540, раскрыто выделение редкоземельных элементов из сернокислого раствора монацита и производство диоксида церия высокой чистоты.

В патенте US3594117 (Sylvania Electric Products Inc., 1971 г.) раскрыт способ отделения церия и тория от других редкоземельных металлов при значении pH, составляющем приблизительно от 4 до 5, с применением йодатных ионов.

В работе Королевской лаборатории (Кингстон, Канада), опубликованной в журнале Hydrometallurgy 184 (2019) 140-150, раскрыто окислительное осаждение церия из кислых хлоридных растворов, в котором находят применение пероксид водорода, гипохлорит натрия, перманганат калия и кислота Каро (пексомоносерная кислота).

В патенте DD65075 (Albert Krause, Heinz Schade, Dr. Herfried Richter, 1969 г.) раскрыт способ получения редкоземельных металлов, содержащих фосфатных горных породах, в форме фосфатов редкоземельных элементов, представляющих собой побочный продукт в производстве определенных многокомпонентных удобрений, в котором используется раствор перманганата калия.

По-прежнему сохраняется необходимость отделения тория и церия от других редкоземельных металлов в концентрате фосфатов редкоземельных металлов, изготавливаемом из апатита, в целях производства редкоземельного концентрата, который допускает безопасное обращение, и который позволяет легко отделять друг от друга содержащиеся его составе редкоземельные металлы.

Краткое раскрытие настоящего изобретения

Согласно одному аспекту настоящего изобретения раскрыт способ отделения тория и церия от твердого концентрата, содержащего соединения тория, церия и одного или нескольких других редкоземельных металлов, причем вышеупомянутый твердый концентрат получают посредством нейтрализации до значения pH 1,8 водной композиции, содержащей от 6 до 21 мас.% азотной кислоты, от 25 до 33 мас.% фосфорной кислоты, от 3,5 до 5 мас.% кальция и определенные количества соединений тория, церия и одного или нескольких других редкоземельных металлов, причем массовое процентное содержание представлено по отношению к полной массе водной композиции, с последующим осаждением и отделением твердого концентрата, содержащего соединения тория и церия, и способ включает следующие стадии:

а) введение твердого концентрата в контакт с кислотой, в результате чего получается композиция, у которой значение pH составляет менее чем 0,5;

б) введение кислой композиции, полученной на стадии (а), в реакцию с озоном или нагревание кислой композиции, полученной на стадии (а), при температуре в диапазоне от 110°C до 130°C в течение периода времени в диапазоне от 1 до 3 ч, в результате чего происходит окисление ионов церия в кислой композиции до степени окисления +IV;

в) увеличение значения pH композиции, полученной на стадии (б), до уровня, составляющего не более чем 2, в том числе от 1 и 2, в результате чего происходит осаждение соединений тория и церия; и

д) отделение осажденных соединений тория и церия от композиции, полученной на стадии (в), с получением водного кислого раствора соединений редкоземельных металлов, обедненного торием и церием.

Авторы настоящего изобретения обнаружили, что в результате использования способа согласно настоящему изобретению церий и торий могут быть селективно и одновременно отделены от других редкоземельных металлов, которые присутствуют в твердом редкоземельном концентрате, получаемым посредством нейтрализации до значения pH 1,8 водной композиции, содержащей от 6 до 21 мас.% азотной кислоты, от 25 до 33 мас.% фосфорной кислоты и от 3,5 до 5 мас.% кальция, причем массовое процентное содержание представлено по отношению к полной массе водной композиции, и определенные коли-

чества соединений тория, церия и одного или нескольких других редкоземельных металлов. Такой концентрат получают в нитрофосфатном процессе для производства азотных удобрений. Этим способом получают кислый раствор соединений редкоземельных металлов, одновременно обедненный радиоактивным торием и, следовательно, безопасный в обращении, и обедненный церием, что обеспечивает следующее оптимальное отделение редкоземельных металлов в кислом растворе. Для ясности следует отметить, что церий не входит в группу из одного или несколько других редкоземельных металлов, которые указаны выше.

Согласно одному аспекту настоящего изобретения раскрыт способ отделения тория и церия от твердого концентрата, содержащего соединения тория, церия и одного или нескольких других редкоземельных металлов. Способ включает следующие стадии: нейтрализация до значения pH 1,8 водной композиции, содержащей от 6 до 21 мас.% азотной кислоты, от 25 до 33 мас.% фосфорной кислоты, от 3,5 до 5 мас.% кальция и определенные количества соединений тория, церия и одного или нескольких других редкоземельных металлов, причем массовое процентное содержание представлено по отношению к полной массе водной композиции, с последующим осаждением и отделением твердого концентрата, содержащего соединения тория и церия. Способ дополнительно включает следующие стадии:

а) введение твердого концентрата в контакт с кислотой, в результате чего получается композиция, у которой значение pH составляет менее чем 0,5;

б) введение кислой композиции, полученной на стадии (а), в реакцию с озоном или нагревание кислой композиции, полученной на стадии (а), при температуре в диапазоне от 110°C до 130°C в течение периода времени в диапазоне от 1 до 3 ч, в результате чего происходит окисление ионов церия в кислой композиции до степени окисления +IV;

с) увеличение до уровня, составляющего не более чем 2, в том числе находящегося в диапазоне от 1 до 2, значения pH композиции, полученной на стадии (б), в результате чего происходит осаждение соединений тория и церия; и

д) отделение осажденных соединений тория и церия от композиции, полученной на стадии (с), с получением водного кислого раствора соединений редкоземельных металлов, обедненного торием и церием.

Согласно одному варианту осуществления настоящего изобретения в любом из способов стадия (а) представляет собой введение твердого концентрата в контакт с кислотой, в результате чего получается суспензия, у которой значение pH составляет менее чем 0,5, с целью разложения твердого концентрата.

Согласно одному варианту осуществления настоящего изобретения любой из способов дополнительно включает следующие стадии:

а') введение кислоты в контакт с осажденными соединениями тория и церия, полученными на стадии (д), в результате чего получается композиция, у которой значение pH составляет менее чем 0,5;

б') осуществление реакции кислой композиции, полученной на стадии (а'), с озоном или нагревание кислой композиции, полученной на стадии (а'), при температуре в диапазоне от 110°C до 130°C в течение периода времени в диапазоне от 1 до 3 ч, в результате чего происходит окисление ионов церия в кислой композиции до степени окисления +IV;

с') увеличение до уровня, составляющего не более чем 2, в том числе от 1 до 2, значения pH композиции, полученной на стадии (б'), в результате чего происходит осаждение соединений тория и церия; и

д') отделение осажденных соединений тория и церия от композиции, полученной на стадии (с'), с получением водного кислого раствора соединений редкоземельных металлов, обедненного торием и церием.

Согласно одному варианту осуществления настоящего изобретения любой из способов дополнительно включает следующие стадии:

б'') осуществление реакции кислого раствора, полученного на стадии (д), с озоном или нагревание кислого раствора, полученного на стадии (д), при температуре в диапазоне от 110°C до 130°C в течение периода времени в диапазоне от 1 до 3 ч, в результате чего происходит окисление ионов церия в кислой композиции до степени окисления +IV;

с'') увеличение до уровня, составляющего не более чем 2, в том числе от 1 до 2, значения pH раствора, полученного на стадии (б''), в результате чего происходит осаждение соединений тория и церия; и

д'') отделение осажденных соединений тория и церия от композиции, полученной на стадии (с''), с получением водного кислого раствора соединений редкоземельных металлов, обедненного торием и церием.

Согласно одному варианту осуществления настоящего изобретения в любом из способов кислота, используемая на стадиях (а) и (а'), содержит от 90 до 98 мас.% серной кислоты (т.е. представляет собой серную кислоту с концентрацией от 90 до 98 мас.%), от 70 до 72 мас.% хлорной кислоты (т.е. представляет собой хлорную кислоту с концентрацией от 70 до 72 мас.%) или от 55 до 65 мас.% азотной кислоты (т.е. представляет собой азотную кислоту с концентрацией от 55 до 65 мас.%).

Согласно одному варианту осуществления настоящего изобретения в любом из способов кислота, используемая на стадиях (а) и (а'), содержит от 55 до 65 мас.% азотной кислоты.

Согласно одному варианту осуществления настоящего изобретения в способе, стадии (б), (б') и (б'')

осуществляют посредством нагревания кислых композиций, полученных на стадиях (а) и (а'), или кислого раствора, полученного на стадии (d), при температуре в диапазоне от 110°C до 130°C в течение периода времени в диапазоне от 1 до 3 ч.

Согласно одному варианту осуществления настоящего изобретения в любом из способов окислитель на стадиях (b), (b') и (b'') представляет собой озон.

Согласно одному варианту осуществления настоящего изобретения в любом из способов на стадиях (c), (c') и (c'') значение pH увеличивается до значения в диапазоне от 1,1 до 1,4.

Согласно одному варианту осуществления настоящего изобретения в любом из способов водная композиция, из которой получают твердый концентрат, содержит от 0,001 до 0,01 мас.% тория, от 0,1 до 0,3 мас.% церия, и от 0,1 до 0,7 мас.% других редкоземельных металлов, причем массовое процентное содержание представлено по отношению к массе водной композиции.

Согласно одному варианту осуществления настоящего изобретения в любом из способов водная композиция, из которой получают твердый концентрат, содержит от 7 до 8 мас.% азотной кислоты, от 25 до 33 мас.% фосфорной кислоты, от 3,5 до 5 мас.% кальция, от 0,001 до 0,002 мас.% тория, от 0,15 до 0,25 мас.% церия, и от 0,25 до 0,65 мас.% других редкоземельных металлов, причем массовое процентное содержание представлено по отношению к массе водной композиции.

Согласно одному варианту осуществления настоящего изобретения в любом из способов водная композиция, из которой получают твердый концентрат, содержит от 6,5 до 8 мас.% азотной кислоты, от 26 до 31 мас.% фосфорной кислоты, от 3,5 до 4,5 мас.% кальция, от 0,006 до 0,009 мас.% тория, от 0,14 до 0,2 мас.% церия и от 0,2 до 0,56 мас.% других редкоземельных металлов, причем массовое процентное содержание представлено по отношению к массе водной композиции.

Согласно одному варианту осуществления настоящего изобретения в способе, водная композиция, из которой получают твердый концентрат, содержит $3,5 \pm 0,5$ мас.% кальция, причем массовое процентное содержание представлено по отношению к полной массе водной композиции.

Согласно одному варианту осуществления настоящего изобретения любой из способов дополнительно включает следующие стадии:

e) введение твердого концентрата в контакт водой; и

f) отделение воды от твердого концентрата;

причем стадии (e) и (f) осуществляют перед стадиями (a) и (a').

Согласно одному варианту осуществления настоящего изобретения в любом из способов водная композиция, из которой получают твердый концентрат, получается посредством следующих стадий:

разложение определенного количества фосфатной горной породы в азотной кислоте при температуре, составляющей приблизительно 65°C, с получением продукта разложения; а затем удаление нитрата кальция из продукта разложения.

Согласно одному варианту осуществления настоящего изобретения в любом из способов водная композиция, из которой получают твердый концентрат, получается посредством следующих стадий:

разложение определенного количества фосфатной горной породы в азотной кислоте при температуре, составляющей приблизительно 65°C, с получением продукта разложения; а затем удаление нитрата кальция из продукта разложения;

причем стадии (c), (c') и (c'') осуществляют с использованием аммиака, предпочтительно газообразного аммиака.

Согласно одному варианту осуществления настоящего изобретения в любом из способов соединения тория и церия, осажденные на стадии (d), возвращают в раствор нитрофосфатного процесса содержащий от 18 до 21 мас.% азотной кислоты, от 25 до 29 мас.% фосфорной кислоты и от 4 до 5 мас.% кальция, а затем осуществляют нейтрализацию до значения pH 5,8, причем массовое процентное содержание представлено по отношению к полной массе раствора.

Согласно другому аспекту настоящего изобретения раскрыт водный кислый раствор соединений редкоземельных металлов, содержащий от 1 до 5 мас.% редкоземельных металлов, от 17 до 35 мас.% азотной кислоты, от 3 до 8 мас.% фосфорной кислоты, от 0,5 до 2,5 мас.% кальция, менее чем 5000 мас.ч./млн церия, менее чем 100 мас.ч./млн тория, и приблизительно 0,1 г/л марганца.

Согласно одному аспекту настоящего изобретения раскрыта композиция, обогащенная соединениями тория и церия и содержащая от 4 до 6 мас.% кальция, от 4 до 7 мас.% фосфора, от 10 до 17 мас.% церия, от 5 до 10 мас.% других редкоземельных металлов и от 0,5 до 1 мас.% тория.

Подробное раскрытие настоящего изобретения

Во всем тексте описания и формулы настоящего изобретения слова "включать" и соответствующие грамматические формы означают "включать, но ограничиваться этим", причем они не предназначены для исключения и не исключают другие фрагменты, добавки, компоненты, целые числа или стадии. Во всем тексте описания и формулы настоящего изобретения грамматические формы единственного числа означают и множественное число, если иное условие не требуется в соответствии с контекстом. В частности, если в описании или формуле настоящего изобретения используется грамматическая форма единственного числа, это следует понимать как возможность множественного числа, а также единственного числа, если иное условие не требуется в соответствии с контекстом.

Признаки, целые числа, характеристики, соединения, химические фрагменты или группы, которые описаны в связи с конкретным аспектом, вариантом осуществления или примером настоящего изобретения, следует понимать в качестве применимых к любому другому аспекту, варианту осуществления или примеру, описанному в настоящем документе, если при этом отсутствует несовместимость. Все признаки, которые представлены в описании настоящего изобретения (включая любую сопровождающую формулу изобретения, реферат и фигуры), и/или все стадии любого способа или процесса, описанного в настоящем документе, могут быть объединены в любом сочетании, за исключением сочетаний, в которых по меньшей мере некоторые из таких признаков и/или стадий являются взаимоисключающими. Настоящее изобретение не ограничивается подробностями какого-либо из представленных выше вариантов осуществления. Настоящее изобретение распространяется на любой новый признак или любое новое сочетание признаков, которые в описании настоящего изобретения (включая любую сопровождающую формулу изобретения, реферат и фигуры), и/или на любую новую стадию или любое новое сочетание стадий любого способа или процесса, описанного в настоящем документе.

Представление числовых значений посредством числовых диапазонов распространяется на все значения, в том числе дробные значения, в указанных диапазонах, а также на указанные конечные точки. Термины "от ... до ..." и "в диапазоне от ... до ..." при использовании для представления диапазона измеряемого значения, такого как параметр, количество, период времени или другое значение, следует рассматривать как включающие предельные значения, связанные с описываемым диапазоном.

Во всем тексте настоящей заявки термин "приблизительно" используется для указания того, что в значении учтено стандартное отклонение, связанное с ошибкой устройства или способа, используемого для определения данного значения.

Все документы, процитированные в настоящем описании, во всей своей полноте настоящим включены в него посредством ссылки.

Значения pH в настоящей заявке, если не указано иное условие, представляют собой значения, измеренные для образца, полученного посредством последовательного отбора пробы композиции, для которой должно быть определено значение pH, взвешивания отобранного количества композиции, добавления в отобранный образец композиции 13 г воды на 1 г отобранной композиции и перемешивания добавленной воды и отобранной композиции, в результате чего получается гомогенный образец.

В целом было обнаружено, что торий и церий могут быть отделены от твердой композиции, содержащей торий, церий и другие редкоземельные металлы, в частности, в концентрированной форме, посредством (частичного) растворения твердого концентрата при значении pH, составляющем менее чем 0,5, и окисления ионов церия до степени окисления +IV; с последующим осаждением соединений тория и церия посредством повышения значения pH до уровня, составляющего не более чем 2, и отделения осажденных соединений тория и церия, в результате чего получается водный кислый раствор соединений редкоземельных металлов, обедненный торием и церием.

Согласно одному аспекту настоящего изобретения раскрыт способ отделения тория и церия от твердого концентрата, содержащего соединения тория, церия и одного или нескольких других редкоземельных металлов и получаемого посредством нейтрализации до значения pH 1,8 водной композиции, содержащей от 6 до 21 мас.% азотной кислоты, от 25 до 33 мас.% фосфорной кислоты, от 3,5 до 5 мас.% кальция и определенных количества соединений тория, церия и одного или нескольких других редкоземельных металлов, причем массовое процентное содержание представлено по отношению к полной массе водной композиции, с последующим осаждением и отделением соединения тория и церия, включающий следующие стадии:

a) введение твердого концентрата в контакт с кислотой, в результате чего получается суспензия, у которой значение pH составляет менее чем 0,5;

b) введение кислой композиции, полученной на стадии (a), в реакцию с окислителем, в частности, озоном, или нагревание кислой композиции, полученной на стадии (a), при температуре в диапазоне от 110°C до 130°C в течение периода времени в диапазоне от 1 до 3 ч, в результате чего происходит окисление ионов церия в кислой композиции, полученной на стадии (a), до степени окисления +IV;

c) увеличение, до уровня, составляющего не более чем 2, в том числе находящегося в диапазоне от 1 до 2, значения pH композиции, полученной на стадии (b), в результате чего происходит осаждение соединений тория и церия; и

d) отделение осажденных соединений тория и церия от композиции, полученной на стадии (c), с получением водного кислого раствора соединений редкоземельных металлов, обедненного торием и церием.

Значение pH на стадии (c) может быть увеличено до конечного значения pH на одной стадии или постепенно. Когда значение pH увеличивается постепенно, осадок затем собирают на стадии (d) после каждого увеличения pH на стадии (c) до тех пор, пока не будет достигнуто конечное значение pH. Все осадки, получаемые на стадии (d), затем могут быть объединены или индивидуально подвергнуты последующей обработке.

Твердый концентрат получают, например, в результате нитрофосфатного процесса. Нитрофосфатный процесс включает шесть основных стадий. На первой стадии (стадия разложения) фосфатную гор-

ную породу подвергают разложению в азотной кислоте с получением раствора продукта разложения при температуре 65°C. на второй стадии (стадия кристаллизации) тетрагидрат нитрата кальция кристаллизуется из раствора продукта разложения с образованием суспензии кристаллов. На третьей стадии (стадия отделения) закристаллизованный нитрат кальция отделяют посредством такой технологии, как фильтрование или центрифугирование, в результате чего кристаллы тетрагидрата нитрата кальция отделяются от жидкой фазы суспензии кристаллов, называемой термином "маточный раствор". На четвертой стадии (стадия нейтрализации) маточный раствор нейтрализуют с использованием аммиака до значения pH, составляющего приблизительно 5,8. На пятой стадии (стадия гранулирования) нейтрализованный маточный раствор подвергают гранулированию с получением конечного продукта (например, для применения в качестве азотно-фосфорного удобрения). Соли калия могут быть добавлены течение процесса нейтрализации или в целях нейтрализации маточного раствора. Когда гранулирование осуществляют посредством отверждения расплавленных солей разбрызгиванием, стадию испарения осуществляют перед добавлением солей калия в целях достижения достаточно низкого содержания воды для осуществления отверждения расплавленных солей разбрызгиванием. На шестой стадии (стадия покрытия) на частицы затем может быть нанесено покрытие с применением, например, покровного вещества, подходящего для снижения влагопоглощения, чтобы в результате этого получить частицы, имеющие соответствующие физические свойства.

Посредством нейтрализации маточного раствора до промежуточного значения pH, составляющего 1,8, перед достижением полной нейтрализации до значения pH, составляющего 5,8, твердый концентрат может быть осажден и отделен от частично нейтрализованного маточного раствора посредством фильтрования. Маточный раствор затем может быть полностью нейтрализован до значения pH, составляющего 5,8. Например, твердый концентрат, полученный посредством осаждения из маточного раствора при значении pH 1,8, может содержать от 9 до 11 мас.% элементарного фосфора, от 4 до 5 мас.% кальция, от 5 до 8 мас.% тория, от 100 до 300 мас.ч./млн церия и от 10 до 16 мас.% суммы соединений редкоземельных металлов, причем массовое процентное содержание представлено по отношению к полной массе твердого концентрата.

Оказывается предпочтительным неприменение пероксида водорода в качестве окислителя, поскольку в кислой среде пероксид водорода может выступать в качестве восстановителя, а не окислителя. Кроме того, оказывается предпочтительным неприменение перманганата калия в качестве окислителя.

Способ согласно настоящему изобретению обеспечивает обеднение вышеупомянутого твердого концентрата торием таким образом, что соотношение массового процентного содержания тория и массового процентного содержания не представляющих собой церий редкоземельных металлов в водной композиции, из которой получают твердый концентрат, уменьшается на 94-99% в кислом растворе, полученном на стадии (d). Соотношение массового процентного содержания церия и массового процентного содержания не представляющих собой церий редкоземельных металлов в водной композиции, из которой получают твердый концентрат, уменьшается на 91-96% в кислом растворе, полученном на стадии (d).

Неожиданно авторы настоящего изобретения обнаружили, что посредством осуществления способа согласно настоящему изобретению оказывается возможным одновременное осаждение тория и церия из раствора, содержащего торий, церий и один или несколько других редкоземельных металлов. Таким образом, посредством использования способа согласно настоящему изобретению получается раствор соединений редкоземельных металлов, который может быть безопасным в обращении, поскольку он содержит торий на безопасных уровнях. Кроме того, раствор содержит церий на достаточно низких уровнях, в результате чего получается редкоземельный концентрат, извлечение из которого других редкоземельных металлов, не представляющих собой церий, может быть доведено до максимума.

Согласно одному аспекту настоящего изобретения раскрыт способ отделения тория и церия от твердого концентрата, содержащего соединения тория, церия и одного или нескольких других редкоземельных металлов. Способ включает следующие стадии: нейтрализация до 1,8 значения pH водной композиции, содержащей от 6 до 21 мас.% азотной кислоты, от 25 до 33 мас.% фосфорной кислоты, от 3,5 до 5 мас.% кальция и определенные количества соединений тория, церия и одного или нескольких других редкоземельных металлов, причем массовое процентное содержание представлено по отношению к полной массе водной композиции, с последующим осаждением и отделением твердого концентрата, содержащего соединения тория и церия. Способ дополнительно включает следующие стадии:

а) введение твердого концентрата в контакт с кислотой, в результате чего получается композиция, у которой значение pH составляет менее чем 0,5;

б) введение кислой композиции, полученной на стадии (а), в реакцию с окислителем, в частности, озоном, или нагревание кислой композиции, полученной на стадии (а), при температуре в диапазоне от 110°C до 130°C в течение периода времени в диапазоне от 1 до 3 ч, в результате чего происходит окисление ионов церия в кислой композиции, полученная на стадии (а), до степени окисления +IV;

с) увеличение до уровня, составляющего не более чем 2, в том числе находящегося в диапазоне от 1 до 2, значения pH композиции, полученной на стадии (б), в результате чего происходит осаждение соединений тория и церия; и

d) отделение осажденных соединений тория и церия от композиции, полученной на стадии (с), с получением водного кислого раствора соединений редкоземельных металлов, обедненного торием и церием.

Оказывается предпочтительным неприменение пероксида водорода в качестве окислителя, поскольку в кислой среде пероксид водорода может выступать в качестве восстановителя, а не окислителя. Кроме того, оказывается предпочтительным неприменение перманганата калия в качестве окислителя.

Согласно одному варианту осуществления настоящего изобретения в любых способах стадия (а) представляет собой введение твердого концентрата в контакт с кислотой, в результате чего получается суспензия, у которой значение рН составляет менее чем 0,5, с целью разложения твердого концентрата. В частности, кислота, используемая на стадии (а), содержит от 60 до 65 мас.% азотной кислоты. В частности, используется 1 мл раствора 55 мас.% азотной кислоты на 1 г концентрата, подвергаемого разложению. Разложение может быть частичным или полным. Согласно конкретному варианту осуществления разложение осуществляется, частично и, следовательно, сохраняется определенное присутствие твердых веществ, и в результате этого получается суспензия на стадии (а).

Согласно одному варианту осуществления настоящего изобретения в любых способах дополнительно присутствуют следующие стадии:

a') введение кислоты в контакт с осажденными соединениями тория и церия, полученными на стадии (d), в результате чего получается композиция, у которой значение рН составляет менее чем 0,5;

b') осуществление реакции кислой композиции, полученной на стадии (a'), с окислителем, в частности, озоном, или нагревание кислой композиции, полученной на стадии (a'), при температуре в диапазоне от 110°C до 130°C в течение периода времени в диапазоне от 1 до 3 ч, в результате чего происходит окисление ионов церия в кислой композиции до степени окисления +IV;

c') увеличение до уровня, составляющего не более чем 2, в том числе находящегося в диапазоне от 1 до 2, значения рН композиции, полученной на стадии (b'), в результате чего происходит осаждение соединений тория и церия; и

d') отделение осажденных соединений тория и церия от композиции, полученной на стадии (c'), с получением водного кислого раствора соединений редкоземельных металлов, обедненного торием и церием.

Значение рН на стадии (c') может быть увеличено до конечного значения рН на одной стадии или постепенно. Когда значение рН увеличивается постепенно, осадок затем собирают на стадии (сГ) после каждого увеличения рН на стадии (с) до тех пор, пока не будет достигнуто конечное значение рН. Согласно определенным вариантам осуществления объединяются все осадки, полученные на стадии (сГ).

Оказывается предпочтительным неприменение пероксида водорода в качестве окислителя, поскольку в кислой среде пероксид водорода может выступать в качестве восстановителя, а не окислителя. Кроме того, оказывается предпочтительным неприменение перманганата калия в качестве окислителя.

Количество извлекаемых редкоземельных металлов оптимизируют посредством осуществления, исходя из осажденных соединений тория и церия, полученных на стадии (d), последовательности стадий (a')-(d'). Соответственно, стадии (a'), (b'), (c') и (d'), соответствующие стадиям (a), (b), (c) и (d), осуществляют, исходя из твердого концентрата, используемого на стадии (а). Повтор последовательности стадий (a')-(d'), исходя из осажденных соединений тория и церия, полученных на стадиях (d'), будет дополнительно увеличивать извлечение редкоземельных металлов.

Согласно одному варианту осуществления настоящего изобретения в любых способах способ дополнительно включает следующие стадии:

b'') осуществление реакции кислого раствора, полученного на стадии (d), с окислителем, в частности, озоном, или нагревание кислого раствора, полученного на стадии (d), при температуре в диапазоне от 110°C до 130°C в течение периода времени в диапазоне от 1 до 3 ч, в результате чего происходит окисление ионов церия в кислой композиции, полученной на стадии (d), до степени окисления +IV;

c'') увеличение до уровня, составляющего не более чем 2, в том числе находящегося в диапазоне от 1 до 2, значения рН раствора, полученного на стадии (b''), в результате чего происходит осаждение соединений тория и церия; и

d'') отделение осажденных соединений тория и церия от композиции, полученной на стадии (c''), с получением водного кислого раствора соединений редкоземельных металлов, обедненного торием и церием.

Значение рН на стадии (c'') может быть увеличено до конечного значения рН на одной стадии или постепенно. Когда значение рН увеличивается постепенно, осадок затем собирают на стадии (d'') после каждого увеличения значения рН на стадии (с) до тех пор, пока не будет достигнуто конечное значение рН. Согласно определенным вариантам осуществления затем объединяют все осадки, полученные на стадии (d'').

Оказывается предпочтительным неприменение пероксида водорода в качестве окислителя, поскольку в кислой среде пероксид водорода может выступать в качестве восстановителя, а не окислителя. Кроме того, оказывается предпочтительным неприменение перманганата калия в качестве окислителя.

Последовательность стадий (b'')-(d'') оптимизирует количества осажденных соединений тория и це-

рия и, следовательно, степень, в которой кислый раствор, полученный на стадии (d), освобождается от церия и тория. Оптимизация осаждения этих соединений тория и церия достигается посредством осушения стадий (b'')-(d''), (b'') и (d'') или (c'') и (d'') в отношении кислого раствора, полученного на стадии (d). Соответственно, стадии (b''), (c'') и (d'') соответствуют стадиям (b), (c) и (d), которые осуществляют, исходя из твердого концентрата, используемого на стадии (a).

По существу, при окислении до степени +IV любых ионов церия, которые присутствуют в кислом растворе, полученном на стадии (d), и не имеют такой степени окисления, увеличивается значение pH кислого раствора, полученного на стадии (d), а также в результате сочетания таких стадий окисления и увеличения значения pH происходит осаждение соединений тория и церия, не осажденных на стадии (c). Повтор стадий (b'')-(d''), (b'') и (d'') или (c'') и (d''), исходя из кислого раствора, полученного на стадии (d''), будет дополнительно улучшать удаление соединений тория и церия из кислого раствора.

Согласно одному варианту осуществления настоящего изобретения в любых способах стадии (a) и (a') осуществляют с использованием от 90 до 98 мас.% серной кислоты, от 70 до 72 мас.% хлорной кислоты или от 55 до 65 мас.% азотной кислоты. Такие кислые растворы являются достаточно концентрированными для разложения твердого концентрата. Кроме того, такие кислые растворы имеют окислительный потенциал, который может по меньшей мере частично способствовать осуществлению стадии (b).

Согласно одному варианту осуществления настоящего изобретения в любых способах кислота, используемая на стадиях (a) и (a'), содержит от 60 до 65 мас.% азотной кислоты. Посредством использования таких кислых растворов оказывается возможным возвращение осажденных и отфильтрованных соединений тория и церия, содержащих следы азотнокислый раствор, в процессы, в которых принимает участие азотная кислота, такие как описанный выше нитрофосфатный процесс, и из которых получают твердый концентрат. В результате возвращения осажденных соединений тория и церия происходит разбавление этих элементов до приемлемых безопасных уровней.

Согласно одному варианту осуществления настоящего изобретения в любых способах стадии (b), (b') и (b'') предпочтительно осуществляют посредством нагревания кислых композиций, полученных на стадии (a) и (a'), или кислого раствора, полученного на стадии (d), при температуре в диапазоне от 110°C до 130°C в течение периода времени в диапазоне от 1 до 3 ч. Посредством нагревания кислых композиций в пределах данного температурного диапазона и в пределах данного периода времени происходит окисление ионов церия до степени окисления +IV, и кислота, используемая для разложения твердого концентрата, может выступать в качестве окислителя, без введения дополнительного химического реагента в качестве окислителя. Кроме того, поскольку кинетика окисления ионов церия до степени окисления +IV оказывается медленной при комнатной температуре, нагревание кислого раствора способствует протеканию реакции окисления с приемлемой скоростью. Кроме того, как известно, растворимость соединений фосфата церия уменьшается при увеличении температуры. Посредством нагревания кислого раствора при температуре в пределах данного температурного диапазона и в пределах данного периода времени потенциал осаждения окисленных соединений церия увеличивается и оптимизируется: соединения редкоземельных металлов, не представляющие собой окисленные соединения церия, сохраняют повышенную растворимость в кислоте по сравнению с соединениями тория, и окисленные соединения церия обеспечивают селективное осаждение соединений тория и церия на стадиях (c), (c') и (c''). Как определено в настоящем документе, термины "селективное осаждение" и/или "селективность" означают, что соотношение массового процентного содержания тория и массового процентного содержания не представляющих собой церий редкоземельных металлов в водной композиции уменьшается на 94-99% в кислом растворе, полученном на стадии (d), и что соотношение массового процентного содержания церия и массового процентного содержания не представляющих собой церий редкоземельных металлов в водной композиции уменьшается на 91-96% в кислом растворе, полученном на стадии (d). Для специалиста в данной области техники понятно, что в зависимости от содержания водной композиции продолжительность нагревания может быть дополнительно оптимизировано, и оно может составлять, например, от одного часа до 6 ч, или от одного часа до 8 ч, или от одного часа до 10 ч, таким образом, чтобы оптимизировать количество окисленного церия.

Согласно одному варианту осуществления настоящего изобретения в любых способах окислитель на стадиях (b), (b') и (b'') представляет собой озон. Оказывается предпочтительным неприменение пероксида водорода в качестве окислителя, поскольку в кислой среде пероксид водорода может выступать в качестве восстановителя, а не окислителя. Кроме того, оказывается предпочтительным неприменение перманганата калия в качестве окислителя. Кроме того, использование озона в качестве окислителя позволяет регулировать значение pH на стадии (c) на уровне до приблизительно 1; следовательно, на менее высоком уровне по сравнению с использованием других окислителей. Таким образом, в результате использования озона достигается оптимальная селективность при осаждении соединений тория и церия. Это приводит к увеличению выхода, который составляет, например, от 80 до 90%, редкоземельных металлов в кислом водном растворе, содержащем редкоземельные металлы, который получается на стадиях (d), (d') и (d''). Как определено в настоящем документе, выход элемента представляет собой соотношение количества элемента в азотнокислом растворе, полученном на стадиях (d), (d') и (d''), и количества эле-

мента в редкоземельном концентрате, подвергнутом разложению на стадиях (а) и (а'), соответственно.

Согласно одному варианту осуществления настоящего изобретения в любых способах значение рН на стадиях (с), (с') и (с'') увеличивается до значения в диапазоне от 1,1 до 1,4. В пределах данного диапазона значений рН осаждение соединений тория и церия увеличивается, в то время как соединения редкоземельных металлов, не представляющих собой церий, сохраняют более высокую растворимость в азотной кислоте, чем соединения тория и церия, что обеспечивает селективное осаждение соединений тория и церия на стадиях (с), (с') и (с''). Кроме того, способ согласно настоящему изобретению обеспечивает отделение соединений железа и алюминия вместе с соединениями тория и церия. В результате этого уменьшаются масса и объем редкоземельного концентрата, получаемого после осаждения и отделения осажденных элементов. Таким образом, упрощается последующая обработка кислого раствора, получаемого на стадиях (d), (d') и (d'').

Согласно одному варианту осуществления настоящего изобретения в любых способах отделение на стадии (d) производят посредством фильтрования.

Согласно одному варианту осуществления настоящего изобретения в любых способах водная композиция, из которой получают твердый концентрат, содержит от 0,001 до 0,01 мас.% тория, от 0,1 до 0,3 мас.% церия, и от 0,1 до 0,7 мас.% других редкоземельных металлов, причем массовое процентное содержание представлено по отношению к полной массе водной композиции. Как определено в настоящем документе, термин "другие редкоземельные металлы" означает один или несколько редкоземельных металлов, не представляющих собой церий.

Согласно одному варианту осуществления настоящего изобретения в любых способах водная композиция, из которой получают твердый концентрат, содержит от 0,001 до 0,009 мас.% тория, причем массовое процентное содержание представлено по отношению к полной массе водной композиции.

Согласно одному варианту осуществления настоящего изобретения в любых способах водная композиция, из которой получают твердый концентрат, содержит от 7 до 8 мас.% азотной кислоты, от 25 до 33 мас.% фосфорной кислоты, от 3,5 до 5 мас.% кальция, от 0,001 до 0,002 мас.% тория, от 0,15 до 0,25 мас.% церия, и от 0,25 до 0,65 мас.% других редкоземельных металлов, причем массовое процентное содержание представлено по отношению к полной массе водной композиции. Эта водная композиция соответствует нитрофосфатному маточному раствору, который получают с использованием в качестве исходного материала Кольской фосфатной горной породы, добываемой из месторождений на Кольском полуострове.

Согласно одному варианту осуществления настоящего изобретения в любых способах водная композиция, из которой получают твердый концентрат, содержит от 6,5 до 8 мас.% азотной кислоты, от 26 до 31 мас.% фосфорной кислоты, от 3,5 до 4,5 мас.% кальция, от 0,006 до 0,009 мас.% тория, от 0,14 до 0,2 мас.% церия и от 0,2 до 0,56 мас.% других редкоземельных металлов, причем массовое процентное содержание представлено по отношению к полной массе водной композиции. Эта водная композиция соответствует нитрофосфатному маточному раствору, который получают с использованием в качестве исходного материала фосфатной горной породы Palfos®, добываемой из месторождений в Южной Африке (см., например, работу E. H. Roux и др. "Фосфат в Южной Африке" в журнале J. S. Afr. Inst. Min. Metall., том 89, № 5, май 1989 г., страницы 129-139).

Согласно одному варианту осуществления настоящего изобретения в любых способах водная композиция, из которой получают твердый концентрат, содержит $3,5 \pm 0,5$ мас.% кальция, причем массовое процентное содержание представлено по отношению к полной массе водной композиции. Для такой низкой концентрации кальция при увеличении значения рН на стадиях (с), (с') и (с'') осаждение соединений тория и церия будет достигать максимума, в то время как конкурирующее осаждение фосфатов кальция будет доведено до минимума.

Согласно одному варианту осуществления настоящего изобретения в любых способах дополнительно присутствуют следующие стадии:

- e) введение твердого концентрата в контакт водой; и
- f) отделение воды от твердого концентрата;

причем стадии (e) и (f) осуществляют пере стадиями (а) и (а'). Посредством введения этих дополнительных технологических стадий твердый концентрат становится менее вязким, и может упрощаться обращение с ним в процессе обработки на стадиях (а) и (а') способа согласно настоящему изобретению. Кроме того, в результате стадий (e) и (f) происходит удаление растворимых в воде примесей из твердого концентрата, что приводит к оптимальному селективному осаждению соединений тория и церия на стадиях (с), (с') и (с'').

Согласно одному варианту осуществления настоящего изобретения в любых способах водную композицию, из которой получают твердый концентрат, получают посредством следующих стадий:

разложение определенного количества фосфатной горной породы в азотной кислоте при температуре, составляющей приблизительно 65°C, с получением продукта разложения; а затем удаление нитрата кальция из продукта разложения.

Другими словами, водная композиция, из которой получают твердый концентрат, представляет со-

бой нитрофосфатный маточный раствор. Как описано выше, использование такого маточного раствора оказывается особенно подходящим для изготовления твердого концентрата, обогащенного редкоземельными металлами, когда фосфатная горная порода с высоким содержанием этих редкоземельных металлов используется в качестве исходного материала для изготовления нитрофосфатного маточного раствора. Вулканические фосфатные горные породы, содержащие более чем 0,4 мас.% редкоземельных металлов, оказываются особенно подходящими для изготовления твердого концентрата.

Кроме того, что также описано выше, использование нитрофосфатного процесса в качестве источника твердого концентрата открывает возможность возвращения соединений тория и церия после их отделения на стадии (d) способа согласно настоящему изобретению.

Любое вещество, подходящее для увеличения pH или, другими словами, любое традиционное химическое основание, в том числе, но без ограничения, гидроксид натрия, гидроксид калия или гидроксид аммония, можно использовать для увеличения pH на стадиях (c), (c') и (c''). Однако в способе согласно варианту осуществления настоящего изобретения увеличение pH на стадиях (c), (c') и (c'') производится с использованием газообразного аммиака. Посредством использования газообразного аммиака на стадиях (c), (c') и (c'') в процесс не вводится никакое химическое вещество, которое является несовместимым с нитрофосфатным процессом. Как упомянуто выше, аммиак является особенно подходящим с учетом возвращения осажденных соединений тория и церия в нитрофосфатный процесс. Кроме того, использование аммиака обеспечивает преимущество доведения до минимума количества воды, используемой в процессе, и обеспечивает экономию энергии.

Согласно одному варианту осуществления настоящего изобретения в любых способах аммиак используется на стадиях (c), (c') и (c'') способа согласно настоящему изобретению, в результате чего, как описано выше, происходит осаждение фосфатных соединений тория и церия. В качестве меры доведения до минимума потерь фосфатов в данном процессе, эти фосфатные соединения затем могут быть возвращены в нитрофосфатный маточный раствор, содержащий от 18 до 21 мас.% азотной кислоты, от 25 до 29 мас.% фосфорной кислоты и от 4 до 5 мас.% кальция и нейтрализованный до значения pH 5,8, причем массовое процентное содержание представлено по отношению к полной массе маточного раствора. Посредством возвращения церия и тория в маточный раствор, нейтрализованный до значения pH 5,8, обеспечивается, что маточный раствор, нейтрализованный до значения pH 1,8, не является насыщенным соединениями тория и церия, что потребовало бы дополнительного удаления соединений тория и церия в способе согласно настоящему изобретению и могло бы препятствовать селективному осаждению соединений тория и церия на стадии (c). Это препятствие, в свою очередь, может приводить к получению на стадии (d) кислого раствора с низкой степенью чистоты и неоптимальным обеднением торием и церием, и/или к низкому выходу редкоземельных металлов.

В частности, перед возвращением в нитрофосфатный маточный раствор, нейтрализованный до значения pH 5,8, соединения тория и церия, отделенные на стадиях (d), (d') и (d''), могут быть подвергнуты химическому восстановлению в целях восстановления церия до степени окисления +III. Посредством осуществления такого восстановления соединения тория и церия, которые отделяются на стадии (d) и становятся компонентами частиц удобрения, производимого в нитрофосфатном процессе, будут иметь такие свойства растворимости, что фосфат в этих соединениях будет доступным для растений или сельскохозяйственных культур в результате распределения удобрения в почве и последующей ирригации этой почвы, которая предназначена для выращивания растений или сельскохозяйственных культур.

Согласно одному аспекту настоящего изобретения водный кислый раствор соединений редкоземельных металлов содержит от 1 до 5 мас.% редкоземельных металлов, от 17 до 35 мас.% азотной кислоты, от 3 до 8 мас.% фосфорной кислоты, от 0,5 до 2,5 мас.% кальция, менее чем 5000 мас.ч./млн церия, менее чем 100 мас.ч./млн тория, от 0 до 0,1 г/л марганца. Предпочтительно водный раствор соединений редкоземельных металлов содержит от 300 мас.ч./млн до 4000 мас.ч./млн церия, или от 300 мас.ч./млн до 3000 мас.ч./млн церия, или от 300 мас.ч./млн до 1000 мас.ч./млн церия. Предпочтительно водный раствор соединений редкоземельных металлов содержит от 0,1 мас.ч./млн до 100 мас.ч./млн тория, в том числе от 1 мас.ч./млн до 50 мас.ч./млн тория или от 0,8 мас.ч./млн до 10 мас.ч./млн тория.

Согласно одному аспекту настоящего изобретения композиция является обогащенной соединениями тория и церия и содержит от 4 до 6 мас.% кальция, от 4 до 7 мас.% фосфора, от 10 до 17 мас.% церия, от 5 до 10 мас.% других редкоземельных металлов и от 0,5 до 1 мас.% тория.

Экспериментальная часть

Эксперимент осуществляли в две стадии.

Стадия 1. Получение твердого концентрата, содержащего соединения тория, церия и одного или нескольких других редкоземельных металлов.

Нейтрализованный Кольский маточный раствор получали с применением нитрофосфатного процесса, осуществляя следующие стадии:

разложение Кольской фосфатной горной породы в растворе 58-64 мас.% азотной кислоты;

последующее охлаждение полученного в результате раствора продукта разложения до температуры 0-4°C и соответствующее осаждение тетрагидрата нитрата кальция;

последующее отделение осажденного нитрата кальция с получением маточного раствора посред-

вом фильтрования и

заключительная нейтрализация маточного раствора до значения pH 1,8.

Полученный в результате нейтрализованый Кольский маточный раствор был частично нейтрализован аммиаком до значения pH 1,8, измеренного после разбавления образца водой в массовом соотношении, составляющим 13. В течение нейтрализации была достигнута температура, составляющая приблизительно 120°C (температура кипения). Так называемый нейтрализованый раствор (при pH 1,8) затем выдерживали при температуре кипения в течение 3 ч для упрощения осаждения соединений тория и церия. Жидкая фракция была дополнительно подвергнута обработке в нитрофосфатном процессе для нейтрализации до значения pH 5,8, измеренного после разбавления образца водой в массовом соотношении, составляющим 13. Твердую фракцию промывали водой и повторно отделяли с получением твердого концентрата, содержащего от 9 до 11 мас.% элементарного фосфора, от 4 до 5 мас.% кальция, от 5 до 8 мас.% тория, 100 до 300 мас.ч./млн церия и от 10 до 16 мас.% суммы соединений редкоземельных металлов, причем массовое процентное содержание представлено по отношению к полной массе твердого концентрата.

Стадия 2. Отделение церия и тория от редкоземельных металлов в твердом концентрате.

Концентрат редкоземельных металлов был подвергнут разложению в течение периода времени, составляющего один час, в растворе 55 мас.% азотной кислоты при первоначальном соотношении 1 мл кислоты на 1 г концентрата редкоземельных металлов и при температуре, составляющей приблизительно 120°C. Полученный в результате разложения раствор затем был нейтрализован водным раствором аммиака до значения pH 1,2, измеренного после разбавления образца водой в массовом соотношении, составляющим 13. В результате этого происходило осаждение ионов церия в степени окисления +IV и ионов четырехвалентного тория в форме фосфатных комплексов. Раствор затем отделяли от осажденного твердого вещества посредством фильтрования. После фильтрования жидкая фракция содержала 80 мас.% редкоземельных металлов, которые не представляли собой церий и первоначально присутствовали в концентрате редкоземельных металлов, и приблизительно 5 мас.% церия, который первоначально присутствовал в концентрате редкоземельных металлов, причем в жидкой фракции отсутствовал торий. Твердая фракция содержала фосфатные соединения церия и тория. Эта твердая фракция затем была повторно введена в нитрофосфатный процесс в маточный раствор, нейтрализованый до значения pH 5,8.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ отделения тория и церия от твердого концентрата, содержащего соединения тория, церия и одного или нескольких других редкоземельных металлов и получаемого посредством увеличения до 1,8 значения pH водной композиции, содержащей от 6 до 21 мас.% азотной кислоты, от 25 до 33 мас.% фосфорной кислоты, от 3,5 до 5 мас.% кальция и соединения тория, церия и одного или нескольких других редкоземельных металлов, причем массовое процентное содержание представлено по отношению к полной массе водной композиции, с последующим осаждением и отделением твердого концентрата, содержащего соединения тория и церия, включающий следующие стадии:

а) введение твердого концентрата в контакт с кислотой, в результате чего получается композиция, у которой значение pH составляет менее чем 0,5;

б) введение кислой композиции, полученной на стадии (а), в реакцию с озоном или нагревание кислой композиции, полученной на стадии (а), при температуре в диапазоне от 110 до 130°C в течение периода времени в диапазоне от 1 до 3 ч, в результате чего происходит окисление ионов церия в кислой композиции до степени окисления +IV;

с) увеличение до уровня, составляющего не более чем 2 значения pH композиции, полученной на стадии (б), в результате чего происходит осаждение соединений тория и церия; и

д) отделение осажденных соединений тория и церия от композиции, полученной на стадии (с), с получением водного кислого раствора соединений редкоземельных металлов, обедненного торием и церием, где кислота, используемая на стадии (а) содержит от 90 до 98 мас.% серной кислоты, от 70 до 72 мас.% хлорной кислоты или от 55 до 65 мас.% азотной кислоты.

2. Способ отделения тория и церия от твердого концентрата, содержащего соединения тория, церия и одного или нескольких других редкоземельных металлов, включающий стадии увеличения до 1,8 значения pH водной композиции, содержащей от 6 до 21 мас.% азотной кислоты, от 25 до 33 мас.% фосфорной кислоты, от 3,5 до 5 мас.% кальция и соединения тория, церия и одного или нескольких других редкоземельных металлов, причем массовое процентное содержание представлено по отношению к полной массе водной композиции, с последующим осаждением и отделением твердого концентрата, содержащего соединения тория и церия, и дополнительно включающий следующие стадии:

а) введение твердого концентрата в контакт с кислотой, в результате чего получается композиция, у которой значение pH составляет менее чем 0,5;

б) введение кислой композиции, полученной на стадии (а), в реакцию с озоном или нагревание кислой композиции, полученной на стадии (а), при температуре в диапазоне от 110 до 130°C в течение периода времени в диапазоне от 1 до 3 ч, в результате чего происходит окисление ионов церия в кислой

композиции до степени окисления +IV;

с) увеличение до уровня, составляющего не более чем 2 значения рН композиции, полученной на стадии (b), в результате чего происходит осаждение соединений тория и церия; и

d) отделение осажденных соединений тория и церия от композиции, полученной на стадии (с), с получением водного кислого раствора соединений редкоземельных металлов, обедненного торием и церием,

где кислота, используемая на стадии (a) содержит от 90 до 98 мас.% серной кислоты, от 70 до 72 мас.% хлорной кислоты или от 55 до 65 мас.% азотной кислоты.

3. Способ по любому из пп.1-2, в котором стадия (a) представляет собой введение твердого концентрата в контакт с кислотой, в результате чего получается суспензия, у которой значение рН составляет менее чем 0,5, с целью разложения твердого концентрата.

4. Способ по любому из пп.1-3, дополнительно включающий следующие стадии:

a') введение кислоты в контакт с осажденными соединениями тория и церия, полученными на стадии (d), в результате чего получается композиция, у которой значение рН составляет менее чем 0,5;

b') осуществление реакции кислой композиции, полученной на стадии (a'), с озоном или нагревание кислой композиции, полученной на стадии (a'), при температуре в диапазоне от 110 до 130°C в течение периода времени в диапазоне от 1 до 3 ч, в результате чего происходит окисление ионов церия в кислой композиции до степени окисления +IV;

c') увеличение до уровня, составляющего не более чем 2 значения рН композиции, полученной на стадии (b'), в результате чего происходит осаждение соединений тория и церия; и

d') отделение осажденных соединений тория и церия от композиции, полученной на стадии (c'), с получением водного кислого раствора соединений редкоземельных металлов, обедненного торием и церием,

где кислота, используемая на стадии (a') содержит от 90 до 98 мас.% серной кислоты, от 70 до 72 мас.% хлорной кислоты или от 55 до 65 мас.% азотной кислоты.

5. Способ по любому из пп.1-4, дополнительно включающий следующие стадии:

b'') осуществление реакции кислого раствора, полученного на стадии (d), с озоном или нагревание кислого раствора, полученного на стадии (d), при температуре в диапазоне от 110 до 130°C в течение периода времени в диапазоне от 1 до 3 ч, в результате чего происходит окисление ионов церия в кислой композиции до степени окисления +IV;

c'') увеличение до уровня, составляющего не более чем 2 значения рН раствора, полученного на стадии (b''), в результате чего происходит осаждение соединений тория и церия; и

d'') отделение осажденных соединений тория и церия от композиции, полученной на стадии (c''), с получением водного кислого раствора соединений редкоземельных металлов, обедненного торием и церием.

6. Способ по любому из пп.1-5, в котором на стадиях (с), (с') или (с'') рН соответствующих композиций повышается до значений, находящихся в диапазоне от 1 до 2.

7. Способ по любому из пп.1-6, в котором кислота, используемая на стадиях (a) или (a'), содержит от 60 до 65 мас.% азотной кислоты.

8. Способ по любому из пп.1-7, в котором стадии (b), (b') и (b'') осуществляют посредством нагревания кислого раствора, полученного на стадиях (a) и (a'), или кислого раствора, полученного на стадии (d), при температуре в диапазоне от 110 до 130°C в течение периода времени в диапазоне от 1 до 3 ч.

9. Способ по любому из пп.1-8, в котором окислитель на стадиях (b), (b') и (b'') представляет собой озон.

10. Способ по любому из пп.1-9, в котором значение рН на стадиях (с), (с') и (с'') увеличивается до уровня в диапазоне от 1,1 до 1,4.

11. Способ по любому из пп.1-10, в котором водная композиция, из которой получают твердый концентрат, содержит от 0,001 до 0,01 мас.% тория, от 0,1 до 0,3 мас.% церия и от 0,1 до 0,7 мас.% других редкоземельных металлов, причем массовое процентное содержание представлено по отношению к массе водной композиции.

12. Способ по любому из пп.1-10, в котором водная композиция, из которой получают твердый концентрат, содержит от 7 до 8 мас.% азотной кислоты, от 25 до 33 мас.% фосфорной кислоты, от 3,5 до 5 мас.% кальция, от 0,001 до 0,002 мас.% тория, от 0,15 до 0,25 мас.% церия и от 0,25 до 0,65 мас.% других редкоземельных металлов, причем массовое процентное содержание представлено по отношению к массе водной композиции.

13. Способ по любому из пп.1-10, в котором водная композиция, из которой получают твердый концентрат, содержит от 6,5 до 8 мас.% азотной кислоты, от 26 до 31 мас.% фосфорной кислоты, от 3,5 до 4,5 мас.% кальция, от 0,006 до 0,009 мас.% тория, от 0,14 до 0,2 мас.% церия и от 0,2 до 0,56 мас.% других редкоземельных металлов, причем массовое процентное содержание представлено по отношению к массе водной композиции.

14. Способ по любому из пп.1-13, дополнительно включающий следующие стадии:

e) введение твердого концентрата в контакт водой; и

f) отделение воды от твердого концентрата;
причем стадии (e) и (f) осуществляют перед стадиями (a) и (a').

15. Способ по любому из пп.1-14, в котором водную композицию, из которой получают твердый концентрат, получают, осуществляя следующие стадии:

разложение фосфатной горной породы в азотной кислоте при температуре, составляющей приблизительно 65°C, с получением продукта разложения; а затем удаление нитрата кальция из продукта разложения.

16. Способ по п.15, в котором стадии (c), (c') и (c'') осуществляют с использованием аммиака, предпочтительно газообразного аммиака.

17. Способ по любому из пп.1-16, в котором соединения тория и церия, осажденные на стадии (d), возвращают в раствор нитрофосфатного процесса, содержащий от 18 до 21 мас.% азотной кислоты, от 25 до 29 мас.% фосфорной кислоты и от 4 до 5 мас.% кальция, и нейтрализуют до значения pH 5,8, причем массовое процентное содержание представлено по отношению к массе раствора.

18. Водный кислый раствор соединений редкоземельных металлов, полученный способом по любому из пп.1-17, содержащий от 1 до 5 мас.% редкоземельных металлов, от 17 до 35 мас.% азотной кислоты, от 3 до 8 мас.% фосфорной кислоты, от 0,5 до 2,5 мас.% кальция, менее чем 5000 мас.ч./млн церия и менее чем 100 мас.ч./млн тория.

19. Водный кислый раствор соединений редкоземельных металлов по п.18, дополнительно включающий от 0 до 0,1 г/л марганца.

20. Композиция, обогащенная соединениями тория и церия, полученная способом по любому из пп.1-17, содержащая от 4 до 6 мас.% кальция, от 4 до 7 мас.% фосфора, от 10 до 17 мас.% церия, от 5 до 10 мас.% других редкоземельных металлов и от 0,5 до 1 мас.% тория.

