



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК
C22B 59/00 (2006.01); C22B 3/06 (2006.01)

(21)(22) Заявка: 2015134576, 18.01.2014

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
18.01.2014

Дата регистрации:
20.04.2018

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
18.01.2013 US 61/754,420;
11.11.2013 US 61/902,579

(43) Дата публикации заявки: 28.02.2017 Бюл. № 7

(45) Опубликовано: 20.04.2018 Бюл. № 11

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на
национальной фазе: 18.08.2015

(86) Заявка РСТ:
US 2014/012153 (18.01.2014)

(87) Публикация заявки РСТ:
WO 2014/113742 (24.07.2014)

Адрес для переписки:
129090, Москва, ул. Б. Спасская, 25, стр. 3, ООО
"Юридическая фирма Городисский и Партнеры"

(72) Автор(ы):
КАСАИНИ, Генри (US)

(73) Патентообладатель(и):
РЭА ЭЛЕМЕНТ РЕСОРСИЗ ЛТД. (US)

(56) Список документов, цитированных в отчете
о поиске: RU 2148019 C1, 27.04.2000. RU
2484018 C2, 10.06.2013. US 2988421 A,
13.06.1961. US 4461748 A, 24.07.1984.

(54) ИЗВЛЕЧЕНИЕ МЕТАЛЛОВ ИЗ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

(57) Реферат:

Изобретение относится к извлечению редкоземельных металлов из сырьевых материалов, содержащих эти элементы. Селективное извлечение осуществляют из насыщенных маточных растворов в виде оксалатов РЗЭ. Проводят контактирование маточного раствора со шавелевой кислотой с последующим выдерживанием для осаждения оксалатов металлов. Оксалаты отделяют от обедненного РЗЭ раствора. Получающиеся в

результате растворы редкоземельных элементов имеют чрезвычайно высокую чистоту и могут быть дообработаны непосредственно в цикле экстракции растворителем для отделения редкоземельных элементов или могут быть дообработаны для прямого производства 99,9% объемного концентрата гидроксидов/оксидов редкоземельных элементов. 2 н. и 21 з.п. ф-лы, 12 ил., 5 табл.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.
C22B 59/00 (2006.01)
C22B 3/06 (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC
C22B 59/00 (2006.01); *C22B 3/06* (2006.01)

(21)(22) Application: **2015134576, 18.01.2014**

(24) Effective date for property rights:
18.01.2014

Registration date:
20.04.2018

Priority:

(30) Convention priority:
18.01.2013 US 61/754,420;
11.11.2013 US 61/902,579

(43) Application published: **28.02.2017** Bull. № 7

(45) Date of publication: **20.04.2018** Bull. № 11

(85) Commencement of national phase: **18.08.2015**

(86) PCT application:
US 2014/012153 (18.01.2014)

(87) PCT publication:
WO 2014/113742 (24.07.2014)

Mail address:
129090, Moskva, ul. B. Spasskaya, 25, str. 3, OOO
"Yuridicheskaya firma Gorodisskij i Partnery"

(72) Inventor(s):
KASAINI, Genri (US)

(73) Proprietor(s):
REA ELEMENT RESORSIZ LTD. (US)

(54) **EXTRACTION OF METALS FROM METAL COMPOUNDS**

(57) Abstract:

FIELD: metallurgy.

SUBSTANCE: invention relates to recovery of rare earth metals from raw materials containing these elements. Selective extraction is carried out from saturated mother liquors in the form of oxalates of REE. Bittern is contacted with oxalic acid, followed by aging to precipitate the metal oxalates. Oxalates are separated from the depleted REE solution. Resulting solutions of rare-earth elements have extremely high purity and can

be pretreated directly in the solvent extraction cycle for separation of rare-earth elements or can be post-processed for the direct production of 99.9 % of the bulk concentrate of hydroxides/oxides of rare-earth elements.

EFFECT: high purity of extracted rare-earth elements.

23 cl, 12 dwg, 5 tbl

C 2 6 5 1 5 4 9 R U

R U 2 6 5 1 5 4 9 C 2

Перекрестные ссылки на родственные заявки

[0001] Эта заявка испрашивает преимущественный приоритет согласно §119 статьи 35 Кодекса США предварительной заявки № 61/754420 на патент США, поданной 18 января 2013 г. и испрашивает преимущественный приоритет согласно §119 статьи 35
5 Кодекса США предварительной заявки № 61/902579 на патент США, поданной 11 ноября 2013 г. Раскрытие каждой из этих заявок включено в настоящее описание во всей полноте посредством ссылки.

Область

[0002] Это раскрытие относится к области металлургического извлечения (металлов
10 из руд), например, к извлечению редкоземельных металлов и/или тория из сырьевых материалов, содержащих эти элементы.

Предпосылки создания изобретения

[0003] Редкоземельные элементы (РЗЭ) включают семнадцать элементов в периодической системе, конкретно, 15 лантаноидных элементов плюс скандий и иттрий.
15 РЗЭ являются группой металлических элементов с уникальными химическими, каталитическими, магнитными, металлургическими и флуоресцирующими свойствами, и как таковые находят применение в широком разнообразии современных устройств, заключающих в себе высокопрочные магниты, батареи, дисплеи, средства освещения и металлические сплавы с высокими рабочими характеристиками.

[0004] РЗЭ находятся в относительном изобилии в земной коре. Однако РЗЭ обычно сильно рассеяны и не часто обнаруживаются в виде концентрированных редкоземельных минералов в экономически эксплуатируемых рудных месторождениях. Извлечение РЗЭ из полезных ископаемых тоже является затруднительным, потому что содержащие РЗЭ
20 полезные ископаемые, как правило, также содержат значительные уровни содержания радиоактивных элементов, таких как торий (Th) и уран (U), которые должны быть
25 надежно отделены от РЗЭ во время обрабатывания руды.

[0005] Другие рудные полезные ископаемые, такие как те, которые содержат тантал (Ta) и/или ниобий (Nb), тоже могут содержать значительные количества тория, который
30 должен быть надежно удален из металлов во время обработки руды.

Краткое изложение

[0006] Одна цель - обеспечение способа селективного извлечения редкоземельных элементов из цветных (основных) металлов путем осаждения насыщенных маточных растворов с образованием оксалатов редкоземельных элементов. Оксалаты
35 редкоземельных металлов могут быть превращены в карбонаты редкоземельных элементов в реакции обмена перед дигерированием в кислоте и обработке для извлечения тория.

[0007] Целью также является обеспечение способа извлечения тория путем осаждения тория в виде гидроксида тория в условиях регулируемого pH, так что торий осаждается без осаждения существенных количеств редкоземельных металлов. Получающиеся
40 растворы редкоземельных элементов имеют чрезвычайно высокую чистоту и могут быть обработаны в схеме экстракции растворителем для выделения редкоземельных металлов высокой чистоты, или могут быть обработаны для превращения растворов в оксиды редкоземельных элементов.

Описание чертежей

[0008] Фигура 1 представляет собой схематическую технологическую карту, иллюстрирующую способ селективного осаждения тория в виде гидроксида тория из
45 кислого раствора.

[0009] Фигура 2 представляет собой технологическую схематическую карту,

иллюстрирующую способ селективного осаждения тория в виде гидроксида тория из кислого раствора с использованием множественных этапов гидроксидирования.

5 [0010] Фигура 3 представляет собой технологическую схематическую карту, иллюстрирующую способ осаждения тория в виде гидроксида тория из кислого раствора, заключающий в себе возвращение в оборот кислоты из цикла экстракции растворителем.

[0011] Фигура 4 представляет собой схематическую технологическую карту, иллюстрирующую способ осаждения тория в виде гидроксида тория из кислого раствора, заключающий в себе осаждение гидроксидов редкоземельных элементов из азотнокислого раствора.

10 [0012] Фигура 5 представляет собой схематическую технологическую карту, иллюстрирующую способ превращения продукта оксалат редкоземельных элементов в продукт карбонат редкоземельных элементов путем реакции обмена.

[0013] Фигура 6 представляет собой схематическую технологическую карту, иллюстрирующую способ превращения продукта оксалат редкоземельных элементов в продукт карбонат редкоземельных элементов путем реакции обмена, заключающий в себе возвращение в оборот кислоты из цикла экстракции растворителем.

15 [0014] Фигура 7 представляет собой схематическую технологическую карту, иллюстрирующую способ осаждения редкоземельных элементов в виде оксалатов редкоземельных элементов из насыщенного маточного раствора.

20 [0015] Фигура 8 представляет собой схематическую технологическую карту, иллюстрирующую способ выщелачивания редкоземельного рудного концентрата для образования насыщенного маточного раствора.

[0016] Фигуры 9А и 9В представляют собой схематические технологические карты, иллюстрирующие исчерпывающие способы извлечения редкоземельных элементов из руды, объединяющие различные варианты осуществления настоящего раскрытия.

25 [0017] Фигуры 10А и 10В иллюстрируют влияние рН на селективное осаждение тория при использовании гидроксидного осадителя для осаждения тория в виде гидроксида тория.

Описание вариантов осуществления

30 [0018] В некоторых вариантах осуществления настоящее раскрытие относится к способам селективного осаждения (Th) из кислых растворов металлов, таких как кислые растворы, содержащие редкоземельные элементы (РЗЭ), такие как кислый раствор, который получается из насыщенного маточного раствора (PLS), образованного путем кислотного выщелачивания руды (например, минерального рудного концентрата),
35 содержащей РЗЭ. В некоторых вариантах осуществления настоящее раскрытие относится к способам приготовления кислых растворов, а именно, из оксалатов редкоземельных элементов (РЗЭ-оксалаты) или других соединений редкоземельных элементов, которые могут получаться из минеральной руды. В некоторых вариантах осуществления настоящее раскрытие относится к способам осаждения РЗЭ из раствора (например,
40 PLS) в форме РЗЭ-оксалатов. В других вариантах осуществления настоящее раскрытие относится к уникальным продуктам, которые могут быть образованы раскрытыми способами при применении самостоятельно или в комбинации.

[0019] РЗЭ включают в себя 17 элементов в периодической таблице, а именно 15 лантаноидных элементов плюс скандий и иттрий. Конкретно, редкоземельные элементы
45 включают в себя скандий (Sc), иттрий (Y), лантан (La), церий (Ce), празеодим (Pr), неодим (Nd), прометий (Pm), самарий (Sm), европий (Eu), гадолиний (Gd), тербий (Tb), диспрозий (Dy), гольмий (Ho), эрбий (Er), тулий (Tm), иттербий (Yb) и лютеций (Lu). Все из этих РЗЭ, за исключением Pm, находятся в природе, например, в полезных ископаемых.

Многие РЗЭ находят применение в современных устройствах и имеют высокую ценность при их относительной нехватке. Конкретно, высокую ценность имеют РЗЭ иттрий, празеодим, неодим, европий, тербий и диспрозий.

5 [0020] Многие полезные ископаемые, содержащие РЗЭ, также содержат радиоактивные элементы, такие как торий и уран. Радиоактивные элементы могут тоже находиться с другими не редкоземельными полезными ископаемыми, такими как урановые месторождения, танталовые месторождения и ниобиевые месторождения. Весьма желательно отделять эти радиоактивные элементы от нерадиоактивных металлов перед конечной обработкой для извлечения нерадиоактивных металлов, например, из
10 раствора нерадиоактивных металлов.

[0021] В первом варианте осуществления предложен способ селективного осаждения тория из кислого раствора, содержащего растворенный торий. Способ может быть применим к растворам, которые содержат другие растворенные металлы вдобавок к торию, такие как растворенные РЗЭ, уран, тантал или ниобий. В одном примере, кислый
15 раствор включает в себя значительные количества растворенных РЗЭ (т.е. кислый раствор РЗЭ), а именно, кислый раствор, который получается из редкоземельного рудного концентрата. В одном конкретном примере кислый раствор включает в себя одно или более из иттрия, празеодима, неодима, европия, тербия и диспрозия. Хотя последующее описание сначала описывает извлечение тория из таких кислых растворов
20 РЗЭ, способ осаждения тория по этому варианту осуществления может быть применим к другим кислым растворам, содержащим растворенный торий, таким как кислые растворы, содержащие металлы 5-ой Группы, такие как тантал и/или ниобий.

[0022] Способ этого варианта осуществления включает в себя осаждение тория в форме гидроксида тория (например, $\text{Th}(\text{OH})_3$ или $\text{ThO}(\text{OH})_3$) из кислого раствора.
25 Например, способ может включать в себя осаждение тория в виде гидроксида тория при контактировании кислого раствора с гидроксидным осадителем, например, при контактировании кислого раствора с соединением, которое включает в себя гидроксильную группу, таким как гидроксид натрия (NaOH) и/или гидроксид аммония (NH_4OH). Гидроксид тория может быть осажден из кислого раствора при удерживании
30 существенной части других ценных металлов (например, РЗЭ) в растворе для последующего выделения других металлов, а именно, в цикле экстракции растворителем. В одном примере кислый раствор может иметь относительно низкое содержание свободной кислоты, такое как примерно 5 г/л (грамм на литр) кислоты.

[0023] Фигура 1 иллюстрирует схематическую технологическую карту способа
35 осаждения тория из кислого раствора согласно этому варианту осуществления. Как иллюстрировано на фигуре 1, кислый раствор 102, содержащий по меньшей мере растворенный торий, приводят в контакт с гидроксидным осадителем 104 на этапе гидроксидирования 110, например, при контактировании кислого раствора 102 и гидроксидного осадителя 104 в реакторе 112, чтобы вынудить торий в кислом растворе
40 102 осажаться в виде гидроксида тория. После того, как по меньшей мере часть тория в кислом растворе 102 осадилась из кислого раствора 102 в виде гидроксида тория, обедненный торием раствор 106 может быть отделен от продукта 108 гидроксида тория на этапе отделения 114, например, с использованием фильтра 116.

[0024] Кислый раствор 102 содержит по меньшей мере растворенный торий. Как
45 обсуждено подробно ниже, кислый раствор 102 может быть получен от выщелачивания минеральной руды (например, рудного концентрата), содержащей РЗЭ или другие высокоценные металлы. Торий находится среди элементов, которые обычно находятся в полезных ископаемых, содержащих РЗЭ, а получающиеся кислые выщелачивающие

растворы типично содержат нежелательные концентрации тория. В одном примере этого варианта осуществления концентрация растворенного тория в кислом растворе 102 составляет по меньшей мере 50 мг/л (миллиграмм на литр), а именно по меньшей мере примерно 100 мг/л растворенного тория в кислом растворе 102 или даже по

5 меньшей мере примерно 200 мг/л растворенного тория.

[0025] Кислый раствор 102 может также включать в себя один или более РЗЭ, т.е. РЗЭ, которые тоже растворены в кислом растворе 102. Например, кислый раствор 102 может включать в себя РЗЭ в концентрации по меньшей мере примерно 10 грамм на литр (г/л). В определенных исследованиях кислый раствор 102 включает в себя

10 относительно высокие концентрации РЗЭ, а именно, по меньшей мере примерно 15 г/л РЗЭ, по меньшей мере примерно 20 г/л РЗЭ, по меньшей мере примерно 30 г/л или даже по меньшей мере примерно 50 г/л РЗЭ, где РЗЭ растворены (например, растворены) в кислом растворе 102. Типично, кислый раствор 102 будет включать в себя не больше чем примерно 100 г/л РЗЭ. В одном конкретном исследовании этого примера кислый

15 раствор 102 включает в себя по меньшей мере один или более РЗЭ особенно высокой ценности, такие как один или более из празеодима, неодима, европия, тербия и диспрозия.

[0026] Раствор 102 является кислым, и может иметь pH не больше чем примерно pH 3,8, а именно, не больше чем примерно pH 4,2, перед его приведением в контакт с гидроксидным осадителем 104. В одном примере кислый раствор включает в себя

20 азотную кислоту (HNO_3), хотя другие кислоты, такие как серная кислота (H_2SO_4) тоже могут использоваться в вариантах осуществления, раскрытых здесь. Например, кислый раствор 102 может содержать азотную кислоту (HNO_3), и может быть получен дигерированием кислотой редкоземельных соединений, например, дигерированием

25 кислотой редкоземельных оксидов (РЗ-оксидов), редкоземельных гидроксидов (РЗ-гидроксидов), редкоземельных оксалатов (РЗ-оксалатов) и/или редкоземельных карбонатов (РЗ-карбонатов) азотной кислотой с образованием растворенных азотных соединений РЗЭ. Азотная кислота является особенно пригодной, так как гидроксид тория, осажденный во время гидроксидирования 110, станет устойчивым и, таким образом, не будет растворяться, даже при относительно низком pH.

[0027] Кислый раствор 102 содержит азотную кислоту, а в одном конкретном примере кислый раствор 102 имеет концентрацию свободной кислоты в диапазоне от примерно 0,5 г/л до примерно 55 г/л HNO_3 . Когда кислый раствор 102 содержит азотную кислоту, растворенные элементы (например, торий и РЗЭ) могут быть в форме растворенных

35 нитратных солей. Преимуществом этого варианта осуществления является то, что кислый раствор 102 может иметь относительно низкую концентрацию свободной кислоты, а, следовательно, может требовать относительно небольших количеств гидроксидного осадителя 104 для осаждения гидроксида тория и исключения разбавления металлических частиц в растворе, который содействует кристаллизации для осаждения тория.

[0028] Кислый раствор 102 также может включать в себя следы не РЗЭ (не редкоземельных) элементов, которые растворены в кислом растворе 102. Например, не РЗЭ элементы могут включать в себя металлические элементы, такие как: щелочные металлы, а именно, натрий (Na) и калий (K); щелочноземельные металлы, а именно,

45 магний (Mg), кальций (Ca), стронций (Sr) и барий (Ba); переходные металлы, а именно, никель (Ni), медь (Cu), цирконий (Zr), железо (Fe), марганец (Mn) и титан (Ti); постпереходные металлы, а именно, свинец (Pb) и алюминий (Al); металлоиды, а именно, кремний (Si); и радиоактивные металлы (например, актиноиды), а именно, торий (Th)

и уран (U). Не РЗЭ элементы также могут включать в себя неметаллические элементы, а именно, серу (S) и фосфор (P).

5 [0029] В одном примере, однако, кислый раствор 102 включает в себя, в первую очередь, РЗЭ и торий с небольшим количеством или без не РЗЭ элементов (например, цветных металлов), которые растворены в кислом растворе 102. Например, кислый раствор 102 может содержать не больше чем примерно 5 масс.% не РЗЭ элементов, а именно, не больше чем примерно 3 масс.% не РЗЭ элементов. Способ образования таких кислых растворов описан более подробно ниже.

10 [0030] Этап гидроксидирования 110 включает в себя контактирование кислого раствора 102 с гидроксидным осадителем 104, таким как гидроксид натрия или гидроксид аммония, для осаждения продукта - гидроксида тория 108 (например, преимущественно содержащего гидроксид тория в форме частиц). Например, реагенты могут быть
15 приведены в контакт в реакторе 112 в таких условиях, что по меньшей мере часть тория, растворенная в кислом растворе 102, осаждается в виде продукта - гидроксида тория 108.

[0031] Преимуществом способа этого варианта осуществления является то, что торий может быть осажден из кислого раствора 102, наряду с тем, что существенная большая часть РЗЭ, содержащихся в кислом растворе 102, остается растворенным в обедненном торием растворе 106, который отделяют от продукта - гидроксида тория 108. Было
20 обнаружено, что для того, чтобы гарантировать, что из кислого раствора 102 осаждаются достаточные количества тория и что в кислом растворе 102 остается растворенным существенная большая часть РЗЭ, рН во время этапа гидроксидирования 110 должен поддерживаться при рН, который способствует высокой селективности для тория, т.е. чтобы предпочтительно из кислого раствора 102 осаждался торий. В одном
25 исследовании рН во время этапа гидроксидирования 110 находится в пределах диапазона от по меньшей мере примерно рН 3 до не больше чем примерно рН 4. Было обнаружено, что повышение рН в пределах этого диапазона может увеличивать количество тория, осажденного из кислого раствора 102 в виде продукта - гидроксида тория 108. В одном исследовании рН во время этапа гидроксидирования 110 поддерживают при рН по
30 меньшей мере примерно 3,0, а именно, по меньшей мере примерно рН 3,1, по меньшей мере примерно рН 3,2, по меньшей мере примерно рН 3,3, по меньшей мере примерно 3,4 или даже по меньшей мере примерно 3,5, а именно, по меньшей мере примерно рН 3,6. Однако, поскольку рН достигает примерно рН 4, может также осаждаться из кислого раствора 102 увеличивающееся количество РЗЭ (например, в качестве РЗЭ-гидроксидов
35 в виде частиц). В варианте осуществления, проиллюстрированном на фигуре 1, чтобы исключить осаждение нежелательных количеств РЗЭ из раствора, рН следует поддерживать при менее чем рН 4, а именно, не больше рН 3,9 или не больше рН 3,8. В одном примере рН во время этапа гидроксидирования 110 может поддерживаться на желательном уровне рН путем регулирования количества гидроксидного осадителя
40 104, который добавляют в реактор 112 во время этапа гидроксидирования 110, например, во время осаждения тория из кислого раствора 102.

[0032] Также было обнаружено, что желательный диапазон величин рН для селективного осаждения тория зависит от концентрации растворенного тория в кислом растворе 102. В частности, было обнаружено, что повышенные значения рН в диапазоне
45 от примерно рН 3,5 до рН 4 могут использоваться для селективного осаждения тория в виде продукта гидроксида тория 108 без осаждения значительных количеств РЗЭ, когда концентрация тория в кислом растворе 102 является относительно низкой. То есть, так как концентрация тория в кислом растворе 102 понижается, то рН во время

этапа гидроксирования 110 может быть повышен для удаления добавочного тория без удаления нежелательных количеств РЗЭ. В одном примере кислый раствор 102 может быть разбавлен (например, водой) для уменьшения концентрации тория, а этап гидроксирования 110 может осуществляться при более высоком рН (например, рН 3,5-рН 3,9) без осаждения нежелательных количеств РЗЭ. В одном исследовании кислый раствор 102 содержит не более, чем примерно 800 мг/л тория, а именно, не больше чем 500 мг/л тория, или даже не больше чем примерно 200 мг/л тория, и этап контактирования осуществляют при рН по меньшей мере примерно рН 3,5, а именно по меньшей мере примерно 3,6, по меньшей мере примерно рН 3,7 и даже по меньшей мере примерно рН 3,8, но не больше чем рН 4, а именно, не больше чем рН 3,9. Однако полагают, что по меньшей мере примерно 50 мг/л тория требуется в растворе для того, чтобы имело место осаждение тория.

[0033] Кислый раствор 102 и гидроксидный осадитель 104 должны оставаться в контакте (например, в реакторе 112) в течение периода времени, достаточного для осаждения большей части тория (например, по меньшей мере примерно 50%) из кислого раствора 102 и образования обедненного торием раствора 106 и продукта - гидроксида тория 108. В одном исследовании время контакта (например, среднее время пребывания в реакторе) во время этапа гидроксирования 110 может быть по меньшей мере примерно 30 минут и может быть не больше чем примерно 90 минут. Преимуществом этого варианта осуществления является то, что этап гидроксирования 110 может осуществляться при температурах окружающей среды, например, обычно этап не требует нагревать или охлаждать реактор 112. Кроме того, этап гидроксирования 110 может осуществляться при давлениях окружающей среды, например, этап не требует реактора 112 с герметизацией или иным регулированием давления.

[0034] После этапа контактирования 110 продукт гидроксид тория 108 может быть отделен от обедненного торием раствора 106 на этапе отделения 114. Например, для фильтрования выходного потока 107, содержащего гидроксид тория и обедненный торием раствор 106 из реактора 112, может быть использован фильтр 116, и продукт гидроксид тория 108 удерживается на фильтре 116. Обедненный торием раствор 106 (т.е. фильтрат), содержащий высокие уровни РЗЭ и очень низкие уровни тория, может быть дополнительно обработан, как обсуждено ниже. Продукт гидроксид тория 108 может быть преимущественно высокой чистоты, т.е. продукт может содержать по меньшей мере примерно 99 масс.% гидроксида тория, а именно, по меньшей мере примерно 99,9 масс.% гидроксида тория. Продукт гидроксид тория 108 может быть утилизирован или может быть пригоден для продажи особенно ввиду высокой чистоты продукта - гидроксида тория 108.

[0035] Как отмечено выше, осаждение тория из кислого раствора может быть улучшено с помощью повышенного рН (например, вплоть до примерно рН 4) и с помощью уменьшенной концентрацией тория в кислом растворе, и с помощью низкого содержания свободной кислоты. В одном примере этого варианта осуществления этот вывод может быть применен в многоэтапном (например, двухэтапном) процессе. Конкретно, способ извлечения тория по этому варианту осуществления может включать в себя этап первого гидроксирования, который включает в себя контактирование кислого раствора с гидроксидным осадителем при первом рН, например, по меньшей мере примерно рН 3 и не больше чем примерно рН 4, для осаждения продукта гидроксида тория, содержащего очень низкие количества РЗЭ, и образования промежуточного, обедненного торием раствора, т.е. имеющего более низкую концентрацию тория, чем кислый раствор. Промежуточный, обедненный торием раствор может быть затем

подвергнут воздействию этапа второго гидроксилирования, где промежуточный, обедненный торием раствор приводят в контакт с гидроксидным осадителем при втором рН по меньшей мере примерно рН 3,1 и не больше чем примерно 4,2, где второй рН больше, чем первый рН, для удаления дополнительного тория. В одном конкретном исследовании этого способа рН во время этапа первого гидроксилирования составляет от примерно рН 3,0 до примерно рН 3,3, а рН во время этапа второго гидроксилирования составляет от примерно рН 3,5 до примерно рН 4. В этой связи, рН на этапе второго гидроксилирования может быть реализован при таком более высоком рН, чтобы активно удалять торий, даже в том случае, если некоторые РЗЭ могут осаждаться с продуктом гидроксидом тория, как обсуждается ниже.

[0036] В этом варианте осуществления немного добавочного растворенного тория осаждается в виде гидроксида тория на этапе второго гидроксилирования с образованием обедненного торием раствора, т.е. имеющего более низкую концентрацию тория, чем промежуточный, обедненный торием раствор, и который тоже имеет относительно высокую концентрацию РЗЭ в растворе. По сравнению с вариантом осуществления, описанным относительно фиг. 1, обедненный торием раствор из этапа второго гидроксилирования может быть повторно использован на этапе первого гидроксилирования, так что только небольшие концентрации РЗЭ находились с продуктом гидроксидом тория.

[0037] Обращаясь теперь к фиг. 2, этот показательный способ может включать в себя этап первого гидроксилирования 110а, где кислый раствор 102 контактирует с первым гидроксидным осадителем 104а, а именно, в первом реакторе 112а при таких условиях, что по меньшей мере часть тория в кислом растворе 102 осаждается в виде продукта гидроксида тория 108а, а существенная большая часть РЗЭ (например, по меньшей мере примерно 99 ат.% РЗЭ) остается растворенной в промежуточном обедненном торием кислом растворе 106а. Например, по меньшей мере примерно 50 ат.% тория в кислом растворе 102 может быть осаждено в реакторе 112а и удалено на этапе первого отделения 114а, например, с использованием фильтра 116а. В одном конкретном исследовании по меньшей мере примерно 60 ат.% и не больше чем примерно 90 ат.% тория в кислом растворе 102, отделяют от промежуточного, обедненного торием раствора 106а на этапе отделения 114а в виде продукта гидроксида тория 108а. В результате промежуточный, обедненный торием раствор 106а, выделенный на этапе отделения 114а, имеет более низкую концентрацию тория, чем кислый раствор 102.

[0038] Как обсуждено выше, более низкая концентрация тория в промежуточном, обедненном торием растворе 106а преимущественно дает возможность использовать более высокий рН на этапе второго гидроксилирования 110b (т.е. по сравнению с этапом первого гидроксилирования 110а), например, во втором реакторе 112b. Таким образом, на этапе второго отделения 114b второй продукт гидроксид тория 108b отделяют от обедненного торием раствора 106. Обедненный торием раствор 106 из этапа отделения 114b может преимущественно включать в себя не больше чем примерно 5% тория, содержащегося в кислом растворе 102, а именно, не больше чем примерно 2% тория, содержащегося в кислом растворе 102. Дополнительно, благодаря высокой селективности процесса, по меньшей мере примерно 95%, а именно, по меньшей мере примерно 98% РЗЭ в кислом растворе 102 может оставаться растворенными в обедненном торием растворе 106. Хотя и проиллюстрированный в виде двухэтапного процесса на фиг. 2 (например, включающий в себя два этапа гидроксилирования), способ может, при необходимости, включать в себя дополнительные пошаговые этапы для улучшенного осаждения тория и/или улучшенного извлечения РЗЭ.

[0039] Дополнительно, количество продукта гидроксида тория 108b, который отделяют от обедненного торием раствора 106, может быть относительно небольшим по сравнению с количеством продукта гидроксида тория 108a, который отделяют от промежуточного обедненного торием раствора 106a. Дополнительно, продукт гидроксида тория 108b может включать в себя немного РЗЭ (из-за более высокого рН, используемого на этапе гидроксилирования 110b). В одном исследовании продукт гидроксид тория 108b может включать в себя вплоть до примерно 20 ат.% РЗЭ в пересчете на металлы. По этой причине, в одном примере продукт гидроксид тория 108b может быть возвращен обратно на этап первого гидроксилирования 110a, чтобы выделить РЗЭ в обедненном торием растворе 106 увеличивалось. То есть, любое увеличение количества РЗЭ, осажденных в виде РЗЭ-гидроксидов на этапе гидроксилирования 110b может быть уменьшено путем возвращения продукта гидроксида тория 108b на этап гидроксилирования 110a, удерживая РЗЭ в цикле. Таким образом, в этом примере весь гидроксид тория может быть извлечен из цикла с продуктом гидроксидом тория 108a.

[0040] В одном примере предыдущих вариантов осуществления в качестве гидроксидного осадителя 104/104a/104b для осаждения тория в виде гидроксида тория используют гидроксид аммония. Например, гидроксид аммония может быть добавлен в виде водного раствора, имеющего концентрацию от примерно 10% до примерно 20% гидроксида аммония, например, примерно 15%. В результате обедненный торием раствор 106, извлеченный на этапе(ах) отделения 114 будет содержать существенные количества нитрата аммония (NH_4NO_3), растворенного в обедненном торием растворе 106. Как обсуждено подробно ниже, может быть желательно непрерывно или периодически извлекать нитрат аммония, который является ценным и пользующимся спросом побочным продуктом.

[0041] В некоторых вариантах осуществления настоящего раскрытия предложены способы образования кислого раствора. Дополнительно, предложены способы извлечения РЗЭ из обедненного торием раствора. В некоторых примерах преимущественным может быть объединение способа(ов), описанного выше, для осаждения тория из кислого раствора с помощью цикла экстракции растворителем для извлечения РЗЭ из обедненного торием раствора. Может быть также преимущественным объединение способа образования кислого раствора перед гидроксилированием путем дигерирования кислотой соединений редкоземельных элементов, в частности, дигерирования кислотой РЗЭ-карбонатов. В одном конкретном варианте осуществления расход реагента может быть уменьшен, а общие эксплуатационные расходы процесса снижены путем возвращения азотной кислоты из цикла экстракции растворителем на этап дигерирования кислотой с образованием вышеописанного кислого раствора. В одном исследовании потребление азотной кислоты может быть уменьшено почти до нуля, только с доливаемой азотной кислотой, добавляемой к процессу, чтобы компенсировать потери на обычное испарение и утечки.

[0042] В одном примере кислый раствор образуется при дигерировании кислотой продукта РЗЭ-карбоната, такого как продукт, который имеет высокую чистоту относительно РЗЭ. Как проиллюстрировано на фиг. 3, продукт РЗЭ-карбонат 174 может быть приведен в контакт с кислотой 120 (например, свежей азотной кислотой или серной кислотой) на этапе дигерирования кислотой 122, а именно, в реакторе 124. Получающийся кислый раствор 102 может быть кислым раствором по существу как описано выше, что касается фиг. 1 и 2. Кислый раствор 102 может быть приведен в контакт на этапе первого гидроксилирования 110a с гидроксидным осадителем 104a

для осаждения продукта гидроксида тория 108a из кислого раствора 102. Продукт гидроксид тория 108a может быть отделен от обедненного торием раствора 106b на этапе отделения 114a. После этого, как проиллюстрировано относительно фиг. 2, промежуточный, обедненный торием раствор 106b может быть приведен в контакт на этапе второго гидроксилирования 110b со вторым гидроксидным осадителем 104b с образованием обедненного торием раствора 106. Затем обедненный торием раствор 106 может быть отделен от второго продукта гидроксида тория 108b на этапе отделения 114b.

[0043] Как отмечено выше, количество продукта гидроксида тория 108b может быть относительно небольшое, а в продукте гидроксида тория 108b могут быть существенные количества РЗЭ. Для уменьшения потерь РЗЭ продукт гидроксид тория 108b может быть возвращен обратно в процесс и, как проиллюстрировано на фиг. 3, второй продукт гидроксид тория 108b возвращают обратно на этап 122 дигерирования кислотой, где торий повторно дигерируют с продуктом РЗЭ-карбонат 174. Таким образом весь гидроксид тория удаляют из кислого раствора 102 с первым продуктом гидроксидом тория 108a. Когда продукт гидроксид тория 108b отделяют на этапе отделения 114b, то получающийся в результате обедненный торием раствор 106 является раствором РЗЭ-нитратов относительно высокой чистоты.

[0044] Раствор 106 РЗЭ-нитратов высокой чистоты затем может быть подвергнут воздействию цикла 126 экстракции растворителем для извлечения РЗЭ из обедненного торием раствора 106. Преимуществом этого варианта осуществления является то, что имея РЗЭ, растворенные в нитратной среде, можно уменьшать затраты, связанные с циклом экстракции растворителем. Цикл 126 экстракции растворителем может включать в себя этапы 128 экстракции растворителем и 130 отделения растворителем с помощью отделяющего растворителя 132. Циклы экстракции растворителем для выделения РЗЭ известны в области техники и здесь более подробно описываться не будут. Однако поскольку обедненный торием раствор 106, описанный здесь, имеет чрезвычайно высокую чистоту, цикл 126 экстракции растворителем может преимущественно эксплуатироваться при уменьшенных капитальных расходах и уменьшенных эксплуатационных расходах. Получающиеся в результате продукты имеют очень высокую чистоту и высокоценные РЗЭ 134.

[0045] Как отмечено выше, обедненный торием раствор 106 может включать в себя существенные количества весьма пользующегося спросом нитрата аммония. Таким образом, этап 136 удаления нитрата аммония может быть использован для удаления непрерывно или периодически нитрата аммония 138 из раствора 106. Как проиллюстрировано на фиг. 3, нитрат аммония удаляют после цикла 126 экстракции растворителем, так как присутствие нитрата аммония в обедненном торием растворе 106, как полагают, не ухудшает эффективность цикла 126 экстракции растворителем. Однако следует понимать, что этап отделения нитрата аммония также может, при необходимости, иметь место перед циклом 126 экстракции растворителем.

[0046] Этап 136 отделения нитрата аммония может включать в себя охлаждение обедненного торием раствора до пониженной температуры (например, ниже примерно 10°C) для кристаллизации нитрата аммония 138. Поскольку нитрат аммония 138 хорошо растворим в кислоте, может быть необходимым только периодически запускать этап отделения 136 для удаления нитрата аммония 138. Нитрат аммония является ценным и пользующимся спросом побочным продуктом, который широко применяется в производстве минеральных удобрений и может представлять значительный источник дохода от процесса.

[0047] Как проиллюстрировано на фиг. 3, после отделения нитрата аммония 138 (периодически или непрерывно) азотная кислота 140 (например, повторно используемая азотная кислота) может быть возвращена обратно в процесс, например, обратно на этап 122 дигерирования кислотой. Таким образом, кислота (например, вход 120) может содержаться по существу в «замкнутом контуре» в процессе. Добавочная азотная кислота может быть образована во время цикла экстракции растворителем благодаря катонному ионообмену, высвобождающему протоны в раствор. В этом смысле, существенное количество азотной кислоты, требующееся для этапа дигерирования кислотой, может быть обеспечено с помощью повторно используемой азотной кислоты 140, и для процесса, как только достигнуты и поддерживаются установившийся режим и непрерывная эксплуатация, может потребоваться только небольшое количество свежей азотной кислоты 120.

[0048] Фиг. 3 иллюстрирует объединение в систему цикла экстракции растворителем для извлечения РЗЭ высокой чистоты в виде металлов из нитратного раствора, содержащего РЗЭ. В других вариантах осуществления преимущественным может быть объединение описанного здесь способа(ов) осаждения тория из кислого раствора с циклом осаждения РЗЭ, например, в виде РЗЭ-оксидов и/или РЗЭ-гидроксидов.

[0049] В этом отношении, фиг. 4 иллюстрирует пример объединенного процесса, подобного процессу, проиллюстрированному на фиг. 3, но где цикл осаждения РЗЭ заменяет цикл экстракции растворителем по фиг. 3. Таким образом, обедненный торием и богатый РЗЭ-нитратами раствор может быть обработан для осаждения РЗЭ-соединений высокой чистоты, таких как РЗЭ-оксиды и/или РЗЭ-гидроксиды, которые, например, могут быть отправлены на отдельную установку для извлечения РЗЭ в виде металлов.

[0050] Обращаясь к фиг. 4, обедненный торием раствор 106 из этапа отделения 114b будет типично иметь рН в диапазоне от примерно рН 3,6 до примерно рН 4 (например, примерно 3,8) и будет богат РЗЭ-нитратами, и может не содержать или содержать чрезвычайно низкие уровни тория и/или урана. Например, раствор 106 может включать в себя не больше чем примерно 1 млн^{-1} тория и/или урана. Как проиллюстрировано на фиг. 4, этот раствор 106 подают на этап 142 осаждения РЗЭ, где раствор 106 контактирует с осадителем РЗЭ 144. В одном исследовании для осаждения и на этапе 144 осаждения для осаждения РЗЭ, и на этапе(ах) гидроксилирования 110a/110b для осаждения тория используют гидроксид аммония. Осадитель РЗЭ 144 может быть добавлен к раствору 106 в достаточных количествах для увеличения рН раствора, а именно, при повышении рН по меньшей мере до примерно рН 4,5, а именно, по меньшей мере до примерно рН 4,9. В одном исследовании рН во время этапа осаждения 144 составляет не больше чем примерно рН 6, и может быть примерно рН 5,5. При этих уровнях рН РЗЭ будут осаждаться из раствора 106 в виде РЗЭ-гидроксидов 146, которые могут быть отделены от обедненного РЗЭ нитратного раствора 148 на этапе отделения 150.

[0051] РЗЭ-гидроксиды 146 затем могут быть превращены из РЗЭ-гидроксидов в РЗЭ-оксиды. Как проиллюстрировано на фиг. 4, РЗЭ-гидроксиды 146 подают на этап сушки 152, где РЗЭ-гидроксиды нагревают до температуры сушки, которая достаточна для превращения существенной большей части РЗЭ-гидроксидов 146 в РЗЭ-оксиды 154. Например, этап сушки 152 может включать в себя нагревание РЗЭ-гидроксидов 146 до температуры по меньшей мере примерно 100°C , а именно, по меньшей мере примерно 120°C и не больше чем примерно 160°C , а именно, не больше чем примерно 150°C . В одном примере РЗЭ-гидроксиды 146 подают в сушилку с подачей шнековым

питателем для практически непрерывного получения РЗЭ-оксидов 154. В другом примере РЗЭ-гидроксиды 146 могут накапливаться, при необходимости, и сушиться порциями.

[0052] Преимуществом этого варианта осуществления является то, что получающийся в результате продукт 154 РЗЭ-оксиды будет иметь очень высокую чистоту, в частности, относительно цветных металлов и радиоактивных металлов, таких как уран и торий. В одном примере, продукт 154 РЗЭ-оксиды имеет чистоту по меньшей мере примерно 99,8%, т.е. продукт 154 РЗЭ-оксиды содержит по меньшей мере примерно 99,8% РЗЭ-оксидов, а именно, чистоту по меньшей мере 99,9%. Например, продукт 154 РЗЭ-оксиды может содержать не больше чем примерно 1 млн^{-1} тория. Содержание урана может быть не больше чем $0,1 \text{ млн}^{-1}$, например, такое как не больше чем примерно $0,01 \text{ млн}^{-1}$.

[0053] Обедненный РЗЭ нитратный раствор 148 также может быть выделен из этапа отделения 158 и может иметь высокое содержание нитрата аммония, а именно, от примерно 30 г/л до примерно 50 г/л нитрата аммония. Раствор 148 может быть возвращен для сохранения нитратов и, в частности, для сохранения аммония в процессе. Как проиллюстрировано на фиг. 4, обедненный РЗЭ нитратный раствор 148 может быть подан в емкость 156, где хранят гидроксид аммония для использования в процессе, т.е. где возвращенный в оборот нитратный раствор 148 добавляют к свежему гидроксиду аммония 158. Продукт 160 гидроксид аммония, а именно, раствор гидроксида аммония, затем может быть подан, при необходимости, в процесс, например, на этапы гидроксидирования 110a/110b и/или этап осаждения РЗЭ 142. Поскольку возвращенный в оборот обедненный РЗЭ нитратный раствор будет содержать нитраты аммония, то может быть желательным удалять нитраты аммония из емкости 156 для гидроксида аммония на непрерывной или периодической основе. В этом отношении, часть 162 раствора, содержащегося внутри емкости 156, может периодически отбираться из емкости 156 и подвергаться воздействию этапа осаждения 164 нитрата аммония для кристаллизации побочного продукта 166 нитрат аммония и возвращения обедненного нитратом аммония раствора 168 обратно в емкость 156. Побочный продукт 166 нитрат аммония будет высокой чистоты и ценным побочным продуктом процесса.

[0054] Хотя был подробно описан один пример для осаждения РЗЭ-соединений из обедненного торием раствора, будет очевидно, что могут быть применены другие способы. Например, в некоторых примерах может быть желательно непосредственно осаждать РЗЭ в виде РЗЭ-нитратов из обедненного торием раствора.

[0055] Как отмечено выше, кислый раствор 102 может содержать кроме тория РЗЭ и может образовываться при растворении разнообразных соединений в кислоте (например, растворение при дигерировании кислотой). В некоторых вариантах осуществления, раскрытых здесь, желательно, чтобы РЗЭ были в форме РЗЭ-оксалатов, например, $\text{RE}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ или $\text{RE}_3(\text{C}_2\text{O}_4)_3$, где RE является редкоземельным элементом. Однако растворимость РЗЭ-оксалатов в кислоте очень низка. Таким образом, в одном примере кислый раствор 102 образуется при растворения карбонатных соединений, таких как $\text{RE}_2(\text{CO})_3 \times x\text{H}_2\text{O}$, где RE является редкоземельным элементом, и $\text{Th}(\text{CO}_3)_2 \times x\text{H}_2\text{O}$, как проиллюстрировано выше на фиг. 3. РЗЭ-карбонаты могут образовываться разнообразными способами, и в одном примере РЗЭ-карбонаты образуются из РЗЭ-оксалатов путем реакции обмена, чтобы сделать РЗЭ растворимыми в кислоте, такой как азотная кислота.

[0056] В варианте осуществления, проиллюстрированном на фиг. 5, продукт 170 РЗЭ-оксалаты превращают на этапе реакции обмена 172 в продукт 174 РЗЭ-карбонаты для последующего растворения продукта 174 РЗЭ-карбонаты в кислоте, например, чтобы

растворить РЗЭ и торий в кислом растворе 102 (фиг. 3). В этом варианте осуществления продукт 170 РЗЭ-оксалаты контактирует с карбонатным соединением 176, таким как карбонат натрия (Na_2CO_3) на этапе реакции обмена 172 наряду с растворителем 178,

5 Например, этап реакции обмена 172 может включать в себя контактирование реагентов в реакторе 180 в течение периода времени, достаточного для превращения по меньшей мере примерно 98%, а именно, по меньшей мере примерно 98,5% РЗЭ в продукте 170 РЗЭ-оксалаты в РЗЭ-карбонаты в продукте 174 РЗЭ-карбонаты. Подобным образом, этап реакции обмена 172 может осуществляться в течение периода времени, достаточного
10 для превращения по меньшей мере примерно 98%, а именно, по меньшей мере примерно 98,5% тория в продукте 170 РЗЭ-оксалаты из оксалата тория в карбонат тория в продукте 174 РЗЭ-карбонаты. Единственным побочным продуктом этапа реакции обмена 172 является поток 182 диоксида углерода высокой чистоты, который может быть отобран в качестве побочного продукта.

15 [0057] На этапе отделения 184 продукт 174 РЗЭ-карбонаты (например, частицы РЗЭ-карбонатов) могут быть отделены от оксалатного раствора 186, а именно, путем использования фильтра 188. Оксалатный раствор 186 будет включать в себя существенные количества растворенных оксалатов (например, $\text{NaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{uH}_2\text{O}$, когда карбонатным соединением 176 является карбонат натрия) и в некоторых примерах,
20 обсужденных ниже, оксалатный раствор 186 преимущественно может быть возвращен на этап, где РЗЭ осаждают в виде продукта 170 РЗЭ-оксалаты.

[0058] Другой вариант осуществления настоящего раскрытия направлен на объединение нескольких вышеописанных способов в процессе извлечения РЗЭ из
25 продукта РЗЭ-оксалаты путем применения реакции обмена для превращения РЗЭ-оксалатов в РЗЭ-карбонаты, дигерирования РЗЭ-карбонатов в кислоте с образованием раствора, богатого РЗЭ, а также селективного осаждения тория из раствора, богатого РЗЭ. Получающийся в результате высокочистый нитратный раствор РЗЭ затем может быть обработан в цикле экстракции растворителем для извлечения РЗЭ или может быть
30 переработан для выделения сухого порошка РЗЭ-нитратов, РЗЭ-оксидов или РЗЭ-гидроксидов.

[0059] Как проиллюстрировано на фиг. 6, этап реакции обмена 172 может быть осуществлен при контактировании продукта 170 РЗЭ-оксалаты и карбонатного соединения 176, такого как карбонат натрия, в реакторе с образованием продукта 174
35 РЗЭ-карбонаты и оксалатного раствора 186, например, оксалатного раствора, содержащего растворенный карбонат натрия. Продукт 174 РЗЭ-карбонаты затем подвергают воздействию этапа 122 дигерирования кислотой, где продукт 174 РЗЭ-карбонаты может быть приведен в контакт с азотной кислотой, например, свежей азотной кислотой 120 и/или возвращенной в оборот азотной кислотой 140, такой как
40 из последующего цикла 126 экстракции растворителем. Возвращенный продукт 108b гидроксид тория из находящегося ниже по потоку этапа 110b также может быть добавлен на этап 122 дигерирования кислотой.

[0060] Получающийся в результате кислый раствор 102, содержащий растворенные карбонаты, затем может быть подвергнут гидроксидированию на этапах 110a и 110b
45 с образованием продукта 108a гидроксида тория, который является продуктом гидроксидом тория высокой чистоты, содержащим очень небольшие концентрации РЗЭ. Обедненный торием раствор 106 затем может быть отделен от продукта 108b гидроксида тория и подвергнут воздействию цикла 126 экстракции растворителем для извлечения из него РЗЭ, как описано относительно фиг. 4.

[0061] В другом варианте осуществления этого раскрытия предложен способ образования РЗЭ-оксалатов из раствора, такого как насыщенный маточный раствор (PLS). Способ может включать в себя извлечение РЗЭ из PLS в виде продукта осаждения, который включает в себя частицы РЗЭ-оксалатов. В соответствии с этим вариантом осуществления, осаждение оксалатных соединений (например, РЗЭ-оксалатов) из PLS, содержащего РЗЭ и другие элементы (например, цветные металлы, уран и другие металлы), преимущественно может давать в результате продукт РЗЭ-оксалаты очень высокой чистоты, имеющий очень низкую концентрацию не РЗЭ элементов. Дополнительно, для возможности рециркуляции щавелевой кислоты и/или оксалатных соединений для снижения общего потребления процессом щавелевой кислоты предусматривают определенные варианты осуществления.

[0062] Фиг. 7 схематически иллюстрирует один такой способ образования продукта РЗЭ-оксалаты, имеющего низкую концентрацию не РЗЭ элементов. Как проиллюстрировано на фиг. 7, PLS 190 приводят в контакт со щавелевой кислотой ($H_2C_2O_4$) 192 на этапе 194 образования оксалатов. PLS 190 может включать в себя один или более РЗЭ, т.е. РЗЭ, которые были растворены (например, растворены) в PLS 190. Например, PLS 190 может быть кислым раствором (например, из хлоридного щелока), а РЗЭ могут присутствовать в виде растворенных солей, а именно, растворенных хлоридных солей. В одном примере PLS 190 включает в себя концентрацию РЗЭ по меньшей мере примерно 20 г/л. Например, PLS 190 включает в себя по меньшей мере примерно 25 г/л РЗЭ, а именно, по меньшей мере примерно 30 г/л РЗЭ, по меньшей мере примерно 35 г/л или даже по меньшей мере 40 г/л РЗЭ.

[0063] PLS 190 также может включать в себя не РЗЭ элементы, которые растворены в PLS 190. Не РЗЭ элементы могут включать в себя металлические элементы, в частности: щелочные металлы, такие как натрий (Na) и калий (K); щелочноземельные металлы, такие как магний (Mg), кальций (Ca), стронций (Sr) и барий (Ba); переходные металлы, такие как никель (Ni), медь (Cu), цирконий (Zr), железо (Fe), марганец (Mn) и титан (Ti); постпереходные металлы, такие как свинец (Pb) и алюминий (Al); металлоиды, такие как кремний (Si); и радиоактивные металлы (например, актиноиды), такие как торий (Th) и уран (U). Не РЗЭ элементы могут также включать в себя неметаллические элементы, такие как сера (S) и фосфор (P). Среди вышеупомянутых и в определенных исследованиях PLS 190 может, в частности, включать в себя Mn в концентрациях по меньшей мере примерно 10 г/л и/или может включать в себя Fe в концентрациях по меньшей мере примерно 20 г/л.

[0064] Особенным преимуществом этапа 194 образования оксалатов по этому варианту осуществления является то, что существенная большая часть не РЗЭ элементов не находится с продуктом 170 РЗЭ-оксалаты, т.е. они остаются растворенными в обедненном РЗЭ растворе 198.

[0065] Показательные составы насыщенных маточных растворов проиллюстрированы в таблице I.

Элемент	PLS, Пример 1 (мг/л)	PLS, Пример 2 (мг/л)	PLS, Показательный диапазон (мг/л)
F	3610	3380	3000-4000
Al	4555	4593	4000-5000
Ba	2126	2147	2000-2500
Ca	3045	3151	3000-3200
Fe	22838	22733	22000-30000
K	1638	1653	1000-2000

Mg	1892	1995	1000-2000
Mn	13349	13514	10000-14000
Na	17733	-	10000-180000
P	70	71	60-80
Pb	1011	1058	1000-1200
S	<100	<100	10-80
Si	47	49	40-50
Th	40	70	40-70
Ti	296	309	250-350
U	40	34	30-60
Zn	1210	1297	1000-3000
РЗЭ	35737	36369	>35000

[0066] Как можно видеть из таблицы 1, насыщенный маточный раствор, например, от выщелачивания редкоземельного рудного концентрата с помощью HCl, также может содержать существенные количества не РЗЭ элементов, в том числе цветные металлы и другие нежелательные металлы, такие как уран и торий. Значительным преимуществом этого варианта осуществления является то, что РЗЭ-оксалаты могут быть осаждены из PLS, в то время как существенная большая часть не РЗЭ элементов остается в растворе, т.е. не образуют оксалатных соединений во время этапа образования оксалатов. В частности, очень низкие концентрации элементов, таких как Al, Fe, Ca, Mg, n. P, Pb, S, Ti, U и/или Zn будут осаждаться с РЗЭ-оксалатами. В результате, продукт РЗЭ-оксалаты имеет очень высокую чистоту, а существенная доля цветных металлов и других металлов, таких как уран, могут быть удалены до извлечения РЗЭ, например, в процессе экстракции растворителем.

[0067] Способ образования оксалатов по этому варианту осуществления для извлечения РЗЭ включает в себя контактирование PLS 190 со щавелевой кислотой 192 на этапе 194 образования оксалатов, а именно, путем контактирования реагентов в реакторе 194 (например, герметизированном реакторе) в таких условиях, что из PLS 190 осаждаются соединения РЗЭ-оксалаты (например, $RE_2(C_2O_4)_3$, $RE_3(C_2O_4)_3$, где RE = редкоземельный элемент). Будет очевидно, что соединения РЗЭ-оксалаты также могут быть гидратированы, например, $RE_2(C_2O_4)_3 \cdot xH_2O$. PLS 190 является кислым раствором и может, например, включать в себя свободные хлорид-ионы. Например, PLS 190 может содержать хлористоводородную кислоту (HCl), и может быть получен от выщелачивания редкоземельных минералов (например, редкоземельного рудного концентрата) с помощью HCl. В одном примере PLS 190 имеет концентрацию свободной кислоты (HCl) в диапазоне от примерно 0,5М до примерно 1М (например, примерно 18,2 г/л до примерно 35,5 г/л HCl).

[0068] В реакторе 202 достаточное количество щавелевой кислоты 192 приводят в контакт с PLS 190 для осаждения большей части РЗЭ в виде РЗЭ-оксалатов в продукте 170 РЗЭ-оксалаты. Например, щавелевая кислота 192 (например, свежая щавелевая кислота), входящая в реактор 202, может быть водным раствором, имеющим концентрацию свежей щавелевой кислоты в диапазоне от по меньшей мере примерно 38,4 г/л до примерно 52,5 г/л. Может потребоваться и может быть получен избыток щавелевой кислоты путем возвращения в оборот различных потоков продукта в процессе, как описано здесь.

[0069] На этапе 194 образования оксалатов в контакт с PLS 190 также может быть приведен оксалат натрия ($Na_2C_2O_4$) 210, а именно, путем добавления оксалата натрия 210 к щавелевой кислоте 192 или путем добавления оксалата натрия 210 непосредственно к PLS 190 в реакторе 194. Как проиллюстрировано на фигуре 7, оксалат натрия 210

может быть преимущественно возвращен из следующего этапа процесса, а именно, из этапа кристаллизации 206, как описано ниже. Как вариант, или вдобавок, к этапу 194 образования оксалатов может быть добавлен свежий оксалат натрия. В одном примере отношение (свежей) щавелевой кислоты 192 к оксалату натрия 210 может быть больше чем 1, а в одном отдельном исследовании отношение щавелевой кислоты 192 к оксалату натрия 210 может быть по меньшей мере примерно 3:1 и не больше чем примерно 4:1, а именно, примерно 3,5:1. Добавление возвращенного оксалата натрия 210 на этап 194 образования оксалатов может преимущественно снизить общее потребление процессом щавелевой кислоты. Это снижение потребления щавелевой кислоты может представлять значительную экономию расходов для процесса.

[0070] Этап 194 образования оксалатов может быть осуществлен при таких условиях реакции, что образование РЗЭ-оксалатов является предпочтительным по сравнению с образованием большей части не РЗЭ-оксалатов из PLS190. В одном исследовании этап 194 образования оксалатов осуществляют путем выдерживания реагентов (например, PLS 190, щавелевой кислоты 192 и, необязательно, оксалата натрия 210) при повышенной температуре осаждения (например, регулируемой температуре осаждения выше температуры окружающей среды) по меньшей мере примерно 50°C и не больше чем примерно 90°C, а именно, по меньшей мере примерно 60°C или по меньшей мере примерно 70°C, но не больше чем примерно 85°C. Было обнаружено, что очень большая доля РЗЭ, растворенных в PLS 190, будет осаждаться в виде частиц РЗЭ-оксалатов при таких температурах осаждения, в то время как сравнительно низкое количество большей части не РЗЭ элементов (например, за исключением тория) будет осаждаться из PLS 190. Температуры осаждения на верхнем конце этого диапазона (например, от примерно 75°C до примерно 85°C) могут дать в результате оксалаты металлов более высокой чистоты, т.е. высокое содержание РЗЭ-оксалатов в продукте 170 РЗЭ-оксалаты и относительно низкое содержание не РЗЭ-оксалатов в продукте 170 РЗЭ-оксалаты. В одном исследовании этап 194 образования оксалатов может быть осуществлен при поддержании температуры осаждения (например, в реакторе 202) в течение достаточной продолжительности времени для осаждения по меньшей мере примерно 75 ат.% РЗЭ в PLS 190 в виде частиц РЗЭ-оксалатов, а именно, по меньшей мере примерно 85 ат.% РЗЭ, по меньшей мере примерно 90 ат.% РЗЭ, по меньшей мере примерно 95 ат.% РЗЭ или даже по меньшей мере примерно 98 ат.%, по меньшей мере примерно 99 ат.% или 99,5% РЗЭ. В одном примере, этап 194 образования оксалатов может быть осуществлен в течение по меньшей мере 30 минут и не больше чем примерно 120 минут, а именно, в течение примерно 60 минут. Реагенты могут также встряхиваться (например, перемешиваться) в реакторе 202 во время этапа 194 образования оксалатов.

[0071] После образования оксалатных осадков в реакторе 194, осадкам оксалатов металлов может быть дана возможность кристаллизоваться (например, расти) в течение периода времени, и затем продукт 170 РЗЭ-оксалаты может быть отделен от обедненного РЗЭ раствора 212 на этапе отделения 208. Например, смеси 214 может быть дана возможность охлаждаться в течение периода времени, чтобы сделать возможной кристаллизацию оксалатов металлов с образованием продукта 170 РЗЭ-оксалаты.

[0072] Если смеси 214 из этапа 194 образования оксалатов дана возможность охлаждаться, то это может занять длительный период времени (например, несколько дней) для кристаллизации полностью осадков оксалатов металлов так, чтобы продукт 170 РЗЭ-оксалаты мог быть легко отделен от обедненного РЗЭ раствора 212. Как вариант, температура реагентов может быть повышена до второй температуры кристаллизации (например, большей, чем первая температура осаждения) для улучшения

(например, для ускорения) кристаллизации и роста осадков оксалатов металлов, в частности, РЗЭ-оксалатов. Было обнаружено, что поскольку большая часть первоначально доступных оксалатных ионов ($C_2O_4^{2-}$) расходуется на этапе образования 194 при температуре осаждения, повышение температуры на этапе кристаллизации не будет вызывать осаждение существенного количества не РЗЭ элементов из PLS 190. Температура кристаллизации больше, чем температура осаждения, и в одном исследовании температура кристаллизации составляет по меньшей мере на примерно 5°C больше, чем температура осаждения, а именно, по меньшей мере на примерно 7°C больше, чем температура осаждения. В другом исследовании температура кристаллизации составляет по меньшей мере примерно 90°C, а именно, по меньшей мере примерно 92°C и составляет не больше чем примерно 100°C, а именно, не больше чем примерно 98°C. Кристаллизация оксалатов может быть осуществлена в том же самом реакторе, как и осаждение оксалатов (например, в реакторе 194), или может быть осуществлена в отдельном реакторе (не показан).

[0073] Температура кристаллизации может поддерживаться в течение периода времени, достаточного для роста частиц РЗЭ-оксалатов до размера, который является пригодным для последующего отделения 208 от остающегося обедненного РЗЭ раствора 212. В одном исследовании температуру кристаллизации поддерживают в течение периода времени, достаточного для роста осадков РЗЭ-оксалатов до среднего размера (например, диаметра) от по меньшей мере примерно 50 нм, а именно, по меньшей мере примерно 65 нм. В одном отдельном исследовании осадки РЗЭ-оксалатов кристаллизуются до среднего размера от примерно 50 нм до примерно 85 нм. Например, температура кристаллизации может поддерживаться в течение по меньшей мере примерно 4 часов и не больше чем примерно 8 часов, а именно, в течение примерно 6 часов.

[0074] После кристаллизации продукт 170 РЗЭ-оксалаты может быть отделен от обедненного РЗЭ раствора 212 на этапе отделения 208. Например, этап отделения 208 может включать в себя использование микрофилтра 216 для отделения продукта 170 РЗЭ-оксалаты от обедненного РЗЭ раствора 212.

[0075] Продукт 170 РЗЭ-оксалаты содержит преимущественно оксалаты РЗЭ-металлов. Преимуществом этапа 194 образования оксалатов является то, что продукт 170 РЗЭ-оксалаты может быть высокой чистоты. Например, сумма не РЗЭ-металлов (например, Ba, Na, K, Si, Sr и/или Th) может составлять не больше чем примерно 5 масс.% продукта 170 РЗЭ-оксалаты, а именно, не больше чем примерно 3 масс.% или даже не больше чем 1 масс.%. Таблица II иллюстрирует концентрации элементов-металлов показательных продуктов РЗЭ-оксалаты, т.е. выраженные в виде процентов суммарного содержания металлов, как определено анализом ИСП (индуктивно связанной плазмы).

Элемент	Пр. 1 Концентрация (ат.% от всех металлов)	Пр. 2 Концентрация (ат.% от всех металлов)
РЗЭ	~98,2	~92,5
F	0,00	0,00
Al	<0,01	<0,01
Ba	0,44	1,00
Ca	0,16	<0,10
Fe	0,16	0,58
K	0,14	<1,00
Mg	<0,01	<0,01
Mn	<0,1	<0,1

Na	0,08	<0,1
P	0,04	0,24
Pb	0,04	<0,10
S	0,04	0,04
Si	0,02	<0,50
Th	0,52	0,58
Ti	0,02	<0,10
U	0,00	0,00
Zn	<0,01	<0,10
Всех не РЗЭ	-1,74	-7,04
Th + U	-0,52	-0,58

[0076] Как проиллюстрировано таблицей II, этап 194 образования оксалатов может преимущественно селективно осаждать РЗЭ-оксалаты из PLS 190, например, для исключения не РЗЭ элементов, таких как цветные металлы.

[0077] Таким образом, обедненный РЗЭ раствор 212 может быть кислым раствором, который включает в себя растворенные металлы, которые не осаждаются, например, для образования оксалата металла, во время этапа 194 образования оксалатов.

Например, обедненный РЗЭ раствор 212 может включать в себя растворенные элементы, которые перечислены в таблице II, а именно, Fe, Mn, Th, U, F, Al, Ca, K, Mg, Na, Sr, Zn, P, S, Pb и Ti. В одном исследовании обедненный РЗЭ раствор 212 включает в себя не

больше чем примерно 0,5 г/л РЗЭ, а именно, не больше чем примерно 0,25 г/л РЗЭ. В другом исследовании обедненный РЗЭ раствор 212 содержит не больше чем примерно

10 млн⁻¹ тория, а именно, от примерно 1 млн⁻¹ до 10 млн⁻¹ тория. Обедненный РЗЭ раствор 212 может иметь высокое содержание свободной кислоты, а это содержание свободной кислоты может быть выше, чем содержание свободной кислоты в PLS 190.

Например, содержание свободной кислоты (HCl) обедненного РЗЭ раствора 212 может быть больше чем примерно 100 г/л, а именно, больше чем примерно 110 г/л. В другом исследовании содержание свободной кислоты в обедненном РЗЭ растворе 212 может быть по меньшей мере примерно в 1,5 раза больше, чем содержание свободной кислоты в PLS 190, а именно, по меньшей мере примерно в 2 раза больше.

[0078] Как описано выше, продукт 170 РЗЭ-оксалаты может включать в себя РЗЭ в форме РЗЭ-оксалатов в высокой концентрации. В одном исследовании по меньшей мере примерно 95% всех металлических элементов в продукте 170 РЗЭ-оксалаты составляют РЗЭ, а именно, по меньшей мере примерно 97% и даже по меньшей мере

примерно 99% всех металлических элементов. Любые остающиеся оксалаты не РЗЭ-металлов (т.е. примеси) могут включать в себя, например, оксалаты Ba, Na, K, Si и Th.

Заявленный иначе, основанный на суммарном содержании металлов продукта 170 РЗЭ-оксалаты, продукт 170 может включать в себя не больше чем примерно 5 ат.% не РЗЭ-металлов, а именно, не больше чем примерно 3 ат.% не РЗЭ-металлов и даже не больше чем примерно 1 ат.% не РЗЭ-металлов.

[0079] Обедненный РЗЭ раствор 212 может быть возвращен в оборот для сохранения кислоты (например, кислоты HCl), что может быть особенным преимуществом

благодаря относительно высокому содержанию свободной кислоты в обедненном РЗЭ растворе 212. Например, как проиллюстрировано на фиг. 7, обедненный РЗЭ раствор 212 может быть перемещен на этап сгущения 218, а именно, в сгуститель 220. После

сгущения 218 может быть осуществлен этап отделения 222 для отделения оксалатов 224, которые затем могут быть возвращены на этап 194 образования оксалатов из

кислого раствора 226, например, кислого раствора, который включает в себя высокую концентрацию хлорид-ионов. Раствор 226 может быть подвергнут воздействию этапа

дистилляции 228 с использованием дистиллятора 230 для выделения воды 232, которая может быть использована как техническая вода на других этапах процесса, и кислоты 238, которая может быть возвращена на другие этапы процесса, а именно, этап выщелачивания, описанный ниже. Остаток 234 может быть дополнительно обработан на этапе кристаллизации 236 для выделения и возвращения в оборот кристаллов щавелевой кислоты 242 и побочного продукта 244, который содержит металлы. Побочный продукт 244 может быть обработан для выделения дополнительно ценных металлов, таких как золото, уран, алюминий, марганец, железо, магний, стронций и цинк. Остаток может быть перемещен на этап кристаллизации 236, где кристаллы щавелевой кислоты 176 могут быть выделены и повторно использованы.

[0080] Как отмечено выше, PLS 190 может быть получен от выщелачивания редкоземельной минеральной руды, такой как рудный концентрат. Фиг. 8 иллюстрирует технологическую карту для одного такого процесса выщелачивания. Будет понятно, что процесс выщелачивания, проиллюстрированный на фиг. 8, является только иллюстративным и что в соответствии с этим раскрытием для образования насыщенного маточного раствора могут также использоваться другие процессы выщелачивания.

[0081] Как проиллюстрировано на фиг.8, процесс выщелачивания может включать в себя выщелачивание редкоземельного рудного концентрата 246 с помощью кислоты 248, такой как кислота HCl в противотоке для улучшения эффективности выщелачивания и уменьшения потребления кислоты. Как известно специалистам в этой области техники, рудный концентрат 246 может быть получен из минералов, содержащих редкоземельные элементы, таких как бастнезит, моназит, карбонатит, лопарит или подобных минералов, содержащих редкоземельные элементы. После отделения от пустой породы и другой обломочной породы минералы с редкоземельными элементами могут быть обогащены (например, измельчены) для уменьшения размера частиц и увеличения площади поверхности минералов, а также подвергнуты дополнительному разделению, такому как флотации и/или магнитной сепарации. Типичный редкоземельный рудный концентрат будет включать в себя от примерно 30% до примерно 70% редкоземельных оксидов.

[0082] Для извлечения ценных металлов из редкоземельного рудного концентрата 246, концентрат 246 может быть сначала приведен в контакт с возвращенным в оборот PLS 250 (например, содержащим HCl) на этапе предварительного выщелачивания 252. Вдобавок к рудному концентрату 246 и возвращенному в оборот PLS 250, этап предварительного выщелачивания 252 может необязательно включать в себя добавление восстанавливающего соединения 254, например, серосодержащего соединения, такого как сульфит натрия ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$). Добавление серосодержащего соединения, а именно, сульфита натрия может преимущественно осаждать барий (Ba) и радий (Ra) в виде их сульфатов из PLS 246. Дополнительно, сера может восстанавливать железо (Fe) в PLS 246. Конкретно, соединение 254 может быть выбрано для восстановления по меньшей мере части Fe в PLS 246 из степени окисления +3 до степени окисления +2. Как описано здесь, процесс выщелачивания может быть объединен с этапом, который включает в себя осаждение РЗЭ-оксалатов из PLS 246 путем добавления щавелевой кислоты.

Однако, Fe^{3+} может неблагоприятно потреблять щавелевую кислоту и может повышать затраты на реактивы для всего процесса. При уменьшении концентрации Fe^{3+} в PLS 246 и поддержании существенной большей части железа в состоянии Fe^{2+} последующее потребление щавелевой кислоты может быть уменьшено.

[0083] Этап предварительного выщелачивания 252 преимущественно объединяют (например, в противотоке) с этапом первичного выщелачивания 256. На этапе

первичного выщелачивания 256 предварительно выщелоченный рудный концентрат 246а приводят в контакт с добавочной кислотой 248 (например, HCl) для выщелачивания металлов из предварительно выщелоченного рудного концентрата 246а. Например, этап первичного выщелачивания 256 может включать в себя контактирование

5 предварительно выщелоченного рудного концентрата 246а со свежей HCl 248 и/или возвращенной в оборот HCl 238, например, возвращенным PLS из дистилляции 228 (фиг. 7). На этапе первичного выщелачивания 256 также может быть использовано восстанавливающее соединение 142, как описано выше в отношении этапа

10 предварительного выщелачивания 252. Этап первичного выщелачивания 256 может быть осуществлен при повышенной температуре, такой как по меньшей мере примерно 40°C до не больше чем примерно 95°C в течение периода времени и при условиях (например, встряхивании), достаточных для растворения практически всех РЗЭ (например, по меньшей мере примерно 95 масс.% РЗЭ) в предварительно выщелоченном рудном концентрате 246а. В одном отдельном примере этап первичного выщелачивания

15 осуществляют при температуре от примерно 50°C до примерно 70°C для уменьшения растворения бария. Использование более низких температур выщелачивания (например, 50°C) может также снизить капитальные затраты на реактор, позволив использовать фиброгласовые реакторы. В одном исследовании этап первичного выщелачивания 256 осуществляют в течение примерно 6 часов (например, для среднего времени пребывания

20 примерно 6 часов).

[0084] После первичного выщелачивания 256 может быть осуществлен этап разделения на твердую фазу/жидкость 258 для отделения кислого раствора 250, содержащего РЗЭ, от твердой фазы выщелачивания 260, которая затем может быть

25 обработана (например, гидроксидами или карбонатами) для нейтрализации твердой фазы выщелачивания перед изъятием в качестве хвостов. Кислый раствор 250 может быть подан на этап предварительного выщелачивания 252, после которого конечный PLS 190 отделяют от предварительно выщелоченного рудного концентрата 246а на этапе отделения 262, например, в практически непрерывном процессе.

[0085] Редкоземельный рудный концентрат 246 будет типично включать в себя другие

30 элементы кроме РЗЭ, включая металлические и неметаллические элементы. Таблица I выше иллюстрирует преобладающие элементы, которые могут быть найдены в показательном насыщенном маточном растворе (PLS), извлеченном из кислого выщелачивания редкоземельного (RE) рудного концентрата.

[0086] Как обсуждено выше, преимуществом раскрытых здесь методов является то,

35 что конечный РЗЭ продукт имеет очень высокую чистоту и включает в себя низкие концентрации не РЗЭ элементов, таких как цветные металлы, уран и торий. Такой РЗЭ-продукт высокой чистоты может быть произведен при комбинировании этапа образования оксалатов, описанного выше, с этапом реакции обмена для превращения РЗЭ-оксалатов в РЗЭ-карбонаты, дигерирования РЗЭ-карбонатов в кислоте и

40 селективного осаждения тория в виде гидроксида тория из растворенных РЗЭ.

[0087] Полные технологические карты, включающие в себя различные варианты осуществления вышеупомянутых способов, проиллюстрированы на фиг. 9А и 9В. В соответствии с этими технологическими картами редкоземельный рудный концентрат выщелачивается в хлористоводородной кислоте с образованием насыщенного маточного

45 раствора. Затем из насыщенного маточного раствора осаждают редкоземельные металлы в форме РЗЭ-оксалатов, и РЗЭ-оксалаты затем превращаются в РЗЭ-карбонаты в реакции обмена. Продукт РЗЭ-карбонаты, который также включает в себя карбонат тория, затем дигерируют в азотной кислоте, а торий осаждают в виде гидроксида тория

путем добавления гидроксидного осадителя, оставляя нитратный раствор, который является богатым по РЗЭ и содержит очень низкую концентрацию других металлов, включая торий, уран и цветные металлы. Этот нитратный раствор затем может быть обработан в цикле экстракции растворителем для извлечения редкоземельных металлов высокой чистоты (фиг. 9А) или может быть обработан для образования РЗЭ-оксидов (фиг. 9В).

[0088] Обращаясь и к фиг. 9А и к фиг. 9В, редкоземельный рудный концентрат 246 подвергают воздействию цикла выщелачивания для образования PLS 190, практически как описанный относительно фиг. 8. Процесс выщелачивания может включать в себя выщелачивание редкоземельного рудного концентрата 246 кислотой 248, такой как кислота HCl в противотоке, чтобы улучшить эффективность выщелачивания и снизить потребление кислоты.

[0089] Концентрат 246 может сначала быть приведен в контакт с возвращенным в оборот PLS 250 (например, содержащим HCl) на этапе предварительного выщелачивания 252. Вдобавок к рудному концентрату 246 и возвращенному в оборот PLS 250, этап предварительного выщелачивания 252 может необязательно включать в себя добавление восстанавливающего соединения 254, например, серосодержащего соединения, такого как сульфит натрия (Na_2SO_3) для осаждения бария (Ba) и/или радия (Ra), и/или для

восстановления Fe^{3+} до Fe^{2+} в PLS 246. Этап предварительного выщелачивания 252 преимущественно объединяют (например, в противотоке) с этапом первичного выщелачивания 256. Как проиллюстрировано на фиг. 9А и 9В, возвращенная в оборот HCl 238, например, возвращенный PLS из последующего этапа дистилляции 228 может быть приведен в контакт с поступающим рудным концентратом 246. На этапе первичного выщелачивания 256 предварительно выщелоченный рудный концентрат 246а контактирует с добавочной кислотой 248 (например, HCl) для выщелачивания металлов из предварительно выщелоченного рудного концентрата 246а.

Восстанавливающее соединение 142 также может быть использовано на этапе первичного выщелачивания 256, как описано выше относительно этапа предварительного выщелачивания 252. Этап первичного выщелачивания 256 может быть осуществлен при повышенной температуре, такой как по меньшей мере примерно 40°C до не больше чем примерно 95°C в течение периода времени и при условиях (например, встряхивании), достаточных для растворения практически всех РЗЭ (например, по меньшей мере примерно 95 масс.% РЗЭ) в предварительно выщелоченном рудном концентрате 246а. В одном конкретном примере этап первичного выщелачивания осуществляют при температуре от примерно 50°C до примерно 70°C для уменьшения растворения бария. Использование более низких температур выщелачивания (например, примерно 50°C) тоже может снижать капитальную стоимость реактора путем обеспечения возможности использования фиброгласовых реакторов. В одном исследовании этап первичного выщелачивания 256 осуществляют примерно 6 часов (например, в течение среднего времени пребывания примерно 6 часов).

[0090] После первичного выщелачивания 256 этап 258 отделения твердая фаза/жидкость может быть осуществлен для отделения кислого раствора 250, содержащего РЗЭ из сухого остатка выщелачивания 260. Сухой остаток выщелачивания 260 может быть обработан (например, гидроксидами или карбонатами) для нейтрализации сухого остатка выщелачивания 260 перед изъятием в качестве хвостов. Кислый раствор 250 может быть подан на этап предварительного выщелачивания 252, после которого конечный PLS 190 отделяют от предварительно выщелоченного рудного концентрата 246а на этапе отделения 262, например, в практически непрерывном цикле

выщелачивания.

[0091] Вдобавок к РЗЭ, PLS 190 также может включать в себя не РЗЭ элементы, которые растворены в PLS 190, как описано выше. Значительным преимуществом этого варианта осуществления является то, что РЗЭ-оксалаты могут быть осаждены из PLS 190, в то время как большая часть не РЗЭ элементов остаются в растворе, т.е. не образуют оксалатных соединений во время этапа образования оксалатов. В частности, очень низкие концентрации элементов, таких как Al, Fe, Ca, Mg, n. P, Pb, S, Ti, U и/или Zn будут осаждаться с РЗЭ-оксалатами. В результате, продукт РЗЭ-оксалаты имеют очень высокую чистоту, и существенная доля цветных металлов и других металлов, таких как уран, может быть удалена до извлечения РЗЭ, например, в процессе экстракции растворителем.

[0092] После образования PLS 190, PLS 190 подвергают воздействию этапа 194 образования оксалатов, где РЗЭ и торий осаждаются из PLS 190, в то время как большая доля других металлов (например, цветных металлов и урана) преимущественно остается в растворе. Этап образования оксалатов 190 включает в себя контактирование PLS 190 со щавелевой кислотой 192 в таких условиях, что из PLS 190 осаждаются соединения РЗЭ-оксалаты. Достаточное количество щавелевой кислоты 192 приводится в контакт с PLS 190 для осаждения большей части РЗЭ в виде РЗЭ-оксалатов в продукте 170 РЗЭ-оксалаты. Оксалат натрия ($\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$) 210 может также приводиться в контакт с PLS 190 на этапе 194 образования оксалатов, а именно, при добавлении оксалата натрия 210 к щавелевой кислоте 192 или при добавлении оксалата натрия 210 непосредственно к PLS 190. Как проиллюстрировано на фиг. 9А и 9В, возвращенный оксалат натрия 224 может быть преимущественно введен на этап 194 образования оксалатов из последующего этапа процесса, а именно, из этапа сгущения 218 и этапа отделения 222. Как вариант или вдобавок, на этап 194 образования оксалатов может быть добавлен свежий раствор оксалата натрия 210. В одном примере отношение (свежей) щавелевой кислоты 192 к оксалату натрия 210 может быть больше чем 1, а в одном конкретном исследовании отношение щавелевой кислоты 192 к оксалату 210 может быть по меньшей мере примерно 3:1 и не больше чем примерно 4:1, а именно, примерно 3,5:1. Как отмечено выше, добавление возвращенного оксалата натрия 224 на этап 194 образования оксалатов может преимущественно уменьшать общее потребление щавелевой кислоты процессом, т.е. этапом 194 образования оксалатов. Это снижение потребления щавелевой кислоты может представлять значительную экономию затрат на процесс.

[0093] Как описано выше относительно фиг. 7, этап 194 образования оксалатов может быть осуществлен в таких условиях, что образование РЗЭ-оксалатов выгоднее, чем образование большей части не РЗЭ оксалатов из PLS 190. В одном исследовании этап 194 образования оксалатов может быть осуществлен при поддержании температуры осаждения в течение достаточного количества времени, чтобы осадить по меньшей мере примерно 75% РЗЭ в PLS 190 в виде РЗЭ-оксалатов в виде частиц, а именно, по меньшей мере примерно 85% РЗЭ, по меньшей мере 90 ат.% РЗЭ, по меньшей мере примерно 95 ат.% РЗЭ или даже по меньшей мере примерно 98 ат.%, по меньшей мере примерно 99 ат.% или 99,5 ат.% РЗЭ. В одном примере этап 194 образования оксалатов может быть осуществлен в течение по меньшей мере примерно 30 минут и не больше чем примерно 120 минут, например, в течение примерно 60 минут.

[0094] После образования оксалатных осадков, осадкам оксалатов металлов может быть дана возможность кристаллизоваться (например, расти) за период времени, и продукт 170 РЗЭ-оксалаты затем может быть отделен от обедненного РЗЭ раствора 212 на этапе отделения 208. Например, смеси 214 может быть дана возможность

охлаждаться за период времени, чтобы обеспечить возможность кристаллизации оксалатов металлов с образованием продукта 170 РЗЭ-оксалаты. Как вариант, температура реагентов может быть повышена до второй температуры кристаллизации (например, большей, чем первая температура осаждения) для улучшения (например, для ускорения) кристаллизации и роста осадков оксалатов металлов, в частности, РЗЭ-оксалатов. Кристаллизация оксалатов может быть осуществлена в том же самом реакторе, как осаждение оксалатов, или может быть осуществлена в отдельном реакторе.

[0095] После кристаллизации продукт 170 РЗЭ-оксалаты может быть отделен от обедненного РЗЭ раствора 212 на этапе отделения 208. Продукт 170 РЗЭ оксалат содержит преимущественно оксалаты РЗЭ-металлов и продукт 170 РЗЭ-оксалаты может быть очень высокой чистоты. Например, сумма не РЗЭ-металлов (например, Ba, Na, K, Si, Sr и/или Th) могут составлять не больше чем примерно 5 масс.% продукта 170 РЗЭ-оксалаты, а именно, не больше чем примерно 3 масс.% или даже не больше чем 1 масс.%

[0096] Обедненный РЗЭ раствор 212 может быть кислым раствором, который включает в себя растворенные металлы, которые не осаждаются, например, для образования оксалата металла, в течение этапа 194 образования оксалата. Например, обедненный РЗЭ раствор 212 может включать в себя растворенные элементы, которые перечислены в таблице II выше, такие как Fe, Mn, Th, U, F, Al, Ca, K, Mg, Na, Sr, Zn, P, S, Pb и Ti. Обедненный РЗЭ раствор 212 может иметь высокое содержание свободной кислоты, а содержание свободной кислоты может быть выше, чем содержание свободной кислоты в PLS 190. В результате обедненный РЗЭ раствор 212 может быть возвращен в оборот для сохранения кислоты (например, кислоты HCl). Как проиллюстрировано на фиг. 9А и 9В, обедненный РЗЭ раствор 212 может быть перемещен на этап сгущения 218. После сгущения 218, может быть осуществлен этап отделения 222 для отделения оксалатов 224 (например, оксалатов натрия), которые затем могут быть возвращены на этап 194 образования оксалатов. Кислый раствор 226 будет содержать высокую концентрацию хлорид-ионов, а также раствор 226 может быть подвергнут воздействию этапа дистилляции 228 для выделения воды 232 и кислоты 238. Вода может быть использована в качестве технологической воды на других этапах процесса, а именно, на последующем этапе реакции обмена 172, для промывки фильтра и т.д. Кислот 238 также может быть возвращена на другие этапы процесса, такие как этап выщелачивания и/или первичного выщелачивания 256. Как проиллюстрировано на фиг. 9А и 9В, кислота возвращается на этап предварительного выщелачивания 252 в замкнутом контуре. Остаток 234 от дистилляции может быть дополнительно обработан на этапе кристаллизации 236 для выделения и возвращения дополнительных кристаллов щавелевой кислоты 242 на этап 194 образования оксалатов, дополнительно снижая потребление щавелевой кислоты процессом. Побочный продукт 244 из этапа кристаллизации 236 содержит металлы и может быть обработан для выделения дополнительных ценных металлов, таких как золото, уран, алюминий, марганец, железо, магний, стронций и цинк.

[0097] Вышеупомянутые этапы процесса, описанные относительно фиг. 9А и 9В, иллюстрируют различные пути, которыми реагенты (например, хлористоводородная кислота и щавелевая кислота) могут быть возвращены в процесс для значительного снижения потребления реагента и снижения эксплуатационных расходов, связанных с процессом.

[0098] Как описано выше относительно фиг. 5 и 6, продукт 170 РЗЭ-оксалаты высокой чистоты превращается на этапе реакции обмена 172 в продукт 174 РЗЭ-карбонаты для

последующего растворения продукта 174 РЗЭ-карбонаты в кислоте, например, для растворения РЗЭ и тория на этапе дигерирования кислотой 122. В этом варианте осуществления продукт 170 РЗЭ-оксалаты приводят в контакт с карбонатным соединением 176, таким как карбонат натрия (Na_2CO_3) на этапе реакции обмена 172, 5 наряду с растворителем, таким как вода (например, возвращенная в оборот вода 232), которая может быть введена с другими реагентами или может быть введена отдельно. Единственным побочным продуктом этапа реакции обмена 172 является поток 182 диоксида углерода высокой чистоты, который может быть собран в качестве побочного продукта.

10 [0099] На этапе отделения 184, продукт 174 РЗЭ-карбонаты (например, частицы РЗЭ-карбонатов) могут быть отделены от оксалатного раствора 186, а именно, при использовании фильтра 188. Оксалатный раствор 186 будет включать в себя существенные количества растворенных оксалатов (например, $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot y\text{H}_2\text{O}$, когда карбонатным соединением является карбонат натрия), и оксалатный раствор 186 может 15 быть преимущественно возвращен обратно на этап 194 образования оксалатов для дополнительного снижения потребления свежих реагентов.

[0100] После образования продукта 174 РЗЭ-карбонаты продукт 174 может быть приведен в контакт с азотной кислотой 120 (например, свежей азотной кислотой или 20 серной кислотой) на этапе дигерирования кислотой 122. Получающийся в результате кислый раствор 102 может быть кислым раствором практически как описанный выше относительно фиг. 1 и 2 выше. Кислый раствор 102 затем может быть приведен в контакт на первом этапе гидроксирования 110а с гидроксидным осадителем 104а для осаждения продукта гидроксида тория 108а из кислого раствора 102. Продукт гидроксид 25 тория 108а может быть отделен от обедненного торием раствора 106b на этапе отделения 114а. После этого промежуточный, обедненный торием раствор 106b может быть приведен в контакт на втором этапе гидроксирования 110b со вторым гидроксидным осадителем 104b для образования обедненного торием раствора 106. Обедненный торием раствор 106 затем может быть отделен от второго продукта гидроксида тория 108b на этапе отделения 114b.

30 [0101] Количество продукта гидроксида тория 108b может быть относительно небольшим, и там могут быть пригодные количества РЗЭ в продукте 108b. Для снижения потерь РЗЭ продукт гидроксид тория 108b может быть преимущественно возвращен обратно на этап дигерирования кислотой 122, где торий повторно дигерируют с 35 помощью продукта 174 РЗЭ-карбонаты. Таким образом весь гидроксид тория удаляют из кислого раствора 102 с первым продуктом гидроксидом тория 108а. Когда продукт гидроксид тория 108b отделяют на этапе отделения 114b, получающийся в результате обедненный торием раствор 106 составляет РЗ-нитратный раствор относительно высокой чистоты (или РЗ-сульфатный раствор в случае, если на этапе дигерирования 40 кислотой 122 используют серную кислоту).

40 [0102] Ссылаясь теперь на фиг. 9А, нитратный раствор РЗЭ 106 высокой чистоты затем может быть подвергнут воздействию цикла 126 экстракции растворителем для извлечения РЗЭ в виде металлов из обедненного торием раствора 106. Наличие РЗЭ, растворенных в нитратной среде (азотной кислоте) может снижать затраты, связанные с циклом 126 экстракции растворителем. Цикл 126 экстракции растворителем может 45 включать в себя этапы 128 экстракции растворителем и 130 вскрытия растворителем с вскрывающим растворителем 132. Поскольку описанный здесь обедненный торием раствор 106 имеет чрезвычайно высокую чистоту, цикл 126 экстракции растворителем может преимущественно эксплуатироваться при сниженных капитальных затратах и

сниженных эксплуатационных расходах. Получающиеся в результате продукты имеют очень высокую чистоту и очень ценные РЗЭ-металлы 134.

[0103] Обедненный торием раствор 106 может также включать в себя существенные количества пользующегося сильным спросом нитрата аммония. Таким образом, этап 5 136 удаления нитрата аммония может использоваться для удаления непрерывно или периодически нитрата аммония 138 из раствора 106. Как проиллюстрировано на фиг. 9А, нитрат аммония удаляют после цикла 126 экстракции растворителем, поскольку полагают, что присутствие нитрата аммония в обедненном торием растворе 106 не ухудшает эффективность цикла 126 экстракции растворителем. Однако будет понятно, 10 что этап отделения нитрата аммония может также происходить, если требуется, перед циклом 126 экстракции растворителем.

[0104] Этап 136 отделения нитрата аммония может включать в себя охлаждение обедненного РЗЭ кислого раствора 148 до уменьшенной температуры (например, ниже примерно 10°C для кристаллизации нитрата аммония 138. Поскольку нитрат аммония 15 138 хорошо растворяется в кислоте, может быть необходимо только периодически эксплуатировать этап отделения 136 для удаления нитрата аммония 138. Нитрат аммония является ценным и пользующимся спросом побочным продуктом, который широко используется в производстве минеральных удобрений и может представлять значительный источник дохода от процесса. После отделения нитрата аммония 138 20 (периодически или непрерывно), получающаяся в результате кислота 140 (например, возвращенная в оборот азотная кислота) может быть возвращена обратно в процесс, например, обратно на этап дигерирования кислотой 122. Таким образом, кислота (например, вход 120) может содержаться практически в «замкнутом контуре» в процессе. Дополнительная кислота может быть получена во время цикла экстракции 25 растворителем благодаря катионному обмену, высвобождающему протоны в раствор. В этом отношении, существенное количество кислоты, требуемое для этапа дигерирования кислотой, может быть обеспечено возвращенной в оборот кислотой 140, и для процесса, как только достигнуты и поддерживаются установившийся режим и непрерывная эксплуатация, может потребоваться только небольшое количество 30 свежей кислоты 120.

[0105] Обращаясь теперь к фиг. 9В, цикл осаждения РЗЭ замещает цикл экстракции растворителем по фиг. 9А. Таким образом, обедненный торием и богатый РЗЭ-нитратами раствор может быть обработан, чтобы осадить РЗЭ-соединения высокой чистоты, такие как РЗЭ-оксиды и/или РЗЭ-гидроксиды, которые, например, могут быть 35 отгружены в отдельную установку для извлечения РЗЭ в виде металлов. См. вышеописанную фиг. 4.

[0106] Обедненный торием раствор 106 из этапа отделения 114b будет, как правило, иметь рН в диапазоне от примерно рН 3,6 до примерно рН 4 (например, примерно рН 3,8), и будет богат РЗЭ-нитратами и может не содержать или содержать чрезвычайно 40 низкие уровни тория и/или урана. Этот раствор 106 подают на этап 142 осаждения РЗЭ, где раствор 106 приводят в контакт с осадителем 144 РЗЭ, таким как гидроксид аммония, в достаточных количествах для повышения рН раствора, а именно, при повышении рН до по меньшей мере примерно рН 4,5, а именно, по меньшей мере примерно 4,9. В одном исследовании рН в течение этапа осаждения 144 составляет не больше чем примерно 45 рН 6 и может быть примерно рН 5,5. При этих уровнях рН РЗЭ будут осаждаться из раствора 106 в виде РЗЭ-гидроксидов 146, которые могут быть отделены от обедненного РЗЭ нитратного раствора 148 на этапе отделения 150.

[0107] РЗЭ-гидроксиды 146 затем могут быть превращены из РЗЭ-гидроксидов в

РЗЭ-оксиды. РЗЭ-гидроксиды 146 подают на этап сушки 152, где РЗЭ-гидроксиды нагревают до температуры сушки, которая является достаточной для превращения существенной большей части РЗЭ-гидроксидов 146 в РЗЭ-оксиды 154. В одном примере РЗЭ-гидроксиды 146 подают в сушитель со шнековым питателем для практически непрерывного производства РЗЭ-оксидов 154. В другом примере РЗЭ-гидроксиды 146 могут быть накоплены при необходимости и высушены партиями.

[0108] Преимуществом этого варианта осуществления является то, что получающийся в результате продукт 154 РЗЭ-оксиды будет иметь очень высокую чистоту, в частности, что касается цветных металлов и радиоактивных металлов, таких как уран и торий. В одном примере продукт 154 РЗЭ-оксиды имеет чистоту по меньшей мере примерно 98%, т.е. продукт 154 РЗЭ-оксиды содержит по меньшей мере примерно 98% РЗЭ-оксидов. Дополнительно, продукт 154 РЗЭ-оксиды может иметь чистоту по меньшей мере примерно 99%, такую как по меньшей мере примерно 99,5%.

[0109] Обедненный РЗЭ нитратный раствор 148 также может быть извлечен из этапа отделения 158 и может иметь высокое содержание нитрата аммония, а именно, от примерно 30 г/л до примерно 50 г/л нитрата аммония. Раствор 148 может быть подан в емкость 156, где гидроксид аммония хранят для использования в процессе, т.е. где возвращенный нитратный раствор 148 добавляют к свежему гидроксиду аммония 158. Продукт гидроксид аммония 160, такой как раствор гидроксида аммония, затем может быть подан при необходимости в процесс, например, на этапы гидроксилирования 110a/110b и/или на этап 142 осаждения РЗЭ. Поскольку возвращенный в оборот обедненный РЗЭ нитратный раствор будет содержать нитраты аммония, желательным может быть удаление нитратов аммония из емкости 156 для гидроксида аммония на непрерывной или периодической основе. В этом отношении часть 162 раствора, содержащегося внутри емкости 156, может периодически отбираться из емкости 156 и подвергаться воздействию этапа 164 осаждения нитрата аммония для кристаллизации побочного продукта 166 нитрат аммония и возвращения обедненного нитратом аммония раствора 168 обратно в емкость 156. Побочный продукт 166 нитрат аммония будет высокой чистоты и ценным побочным продуктом процесса.

[0110] Технологические карты, проиллюстрированные на фиг. 9А и 9В могут обеспечить по меньшей мере одно или более из следующих преимуществ.

[0111] Этап реакции обмена производит продукт РЗЭ-карбонаты, который является растворимым в относительно разбавленных концентрациях кислоты, например, 6 масс.% или ниже, по сравнению с другими соединениями РЗЭ, такими как РЗЭ-оксалаты и РЗЭ-оксиды. Это приводит к более низкому общему потреблению кислоты и, следовательно, сниженным эксплуатационным расходам.

[0112] Реакция обмена преимущественно удаляет из продукта уран, так как во время реакции обмена не образуется карбонат урана. В одном примере по меньшей мере примерно 95%, а именно, по меньшей мере примерно 97% урана, содержащегося в насыщенном маточном растворе будет выделяться во время этапа реакции обмена, оставляя менее чем 5%, а именно, менее чем 3% первоначального урана в продукте РЗЭ-карбонаты.

[0113] Этап реакции обмена преимущественно дает возможность возвращать оксалатные реагенты обратно на этап образования оксалатов, тем самым уменьшая потребление свежей щавелевой кислоты.

[0114] Получающийся в результате раствор РЗЭ-нитратов имеет чрезвычайно высокую чистоту и содержит чрезвычайно низкие количества радиоактивных элементов, таких как радий, торий и/или уран. По существу весь радий может быть удален с

помощью сульфитов во время этапов выщелачивания рудного концентрата и последующего образования оксалатов. Массу урана выделяют на этапе образования оксалатов, а большую часть оставшегося урана выделяют во время этапа реакции обмена. Торий удаляют в виде гидроксида тория при осаждении гидроксидным осадителем. Раствор РЗЭ-нитратов также практически свободен от взвешенных твердых частиц, таких как силикатные частицы, посредством чего существенно уменьшая образование отложений и загрязнений при экстракции растворителем.

[0115] Растворы РЗЭ-нитратов также могут снижать капитальные затраты, связанные с циклом экстракции растворителем по сравнению с другими растворами, такими как растворы РЗЭ-хлоридов. Например, хлоридные растворы типично требуют покрытых титаном емкостей для осуществления извлечения. Использование нитратного раствора может исключить это требование.

[0116] Процесс может использовать несколько возвращаемых потоков и, следовательно, экономически выгоден относительно реагентов.

Примеры

[0117] Насыщенный маточный раствор, содержащий РЗЭ, приводят в контакт со щавелевой кислотой, чтобы осадить оксалаты металлов. Температура осаждения составляет примерно 70°C. К PLS не добавляли никакого сульфита и поэтому присутствовало Fe^{3+} . Не выполняли никакого возвращения в оборот. Концентрация щавелевой кислоты изменяется от 90 г/л до 115 г/л, до 140 г/л для оценки влияния концентрации щавелевой кислоты на чистоту осажденного продукта (т.е. оксалатов металлов). Результаты показаны в таблице III.

Элемент	Оксалат при 90 г/л $H_2C_2O_4$ (масс.%)	Оксалат при 115 г/л $H_2C_2O_4$ (масс.%)	Оксалат при 140 г/л $H_2C_2O_4$ (масс.%)
РЗЭ ¹			
Ce	16,511467	16,61625	16,36584
La	8,549287	8,323717	7,840823
Nd	5,490483	5,67714	5,908091
Pr	1,594311	1,63582	1,66676
Y	0,075021	0,075069	0,7525
ВСЕГО РЗЭ	32,220569	30,6922	32,534
Элементы примеси			
Th		0,193692	0,218965
U	0,001687	0,001574	0,001865
Si	0,491763	0,46509	0,470356
Au	< LOD	< LOD	0,002628
As	0,002351	0,001158	0,002418
Se	< LOD	< LOD	< LOD
Pb	< LOD	< LOD	< LOD
Zn	< LOD	< LOD	< LOD
Cu	0,012393	0,012785	0,013937
Ni	0,032589	0,034371	0,03619
Co	0,071752	0,070868	0,070785
Fe	0,513656	0,530995	0,564361
Mn	< LOD	< LOD	< LOD
Cr	< LOD	< LOD	< LOD
V	< LOD	< LOD	< LOD
Ti	< LOD	< LOD	< LOD

	Ca	< LOD	< LOD	< LOD
	K	< LOD	< LOD	< LOD
	Zr	< LOD	< LOD	< LOD
	Mo	0,000372	0,000516	0,000781
5	Nb	0,000466	0,000678	<LOD
	Sr	0,00376	<LOD	<LOD
	Mn	< LOD	< LOD	< LOD
	Cr	< LOD	< LOD	< LOD
	V	< LOD	< LOD	< LOD
	Ti	< LOD	< LOD	< LOD
10	Ca	< LOD	< LOD	< LOD
	K	< LOD	< LOD	< LOD
	Al	< LOD	< LOD	< LOD
	Mg	< LOD	< LOD	< LOD
	Zr	< LOD	< LOD	< LOD
15	¹ - другие РЗЭ не определялись < LOD (limits of detection) = ниже пределов обнаружения			

[0118] Как показано таблицей IV, РЗЭ-оксалаты с высокой долей РЗЭ и относительно низкой долей не РЗЭ могут быть получены при осаждении оксалатов в диапазоне концентраций щавелевой кислоты, даже при температуре осаждения примерно 70°C. В частности, заслуживает внимание, что многие предшествующие процессы для отделения РЗЭ от насыщенного маточного раствора также осаждают многие не РЗЭ элементы с РЗЭ, например, U, Si, As, Pb, Zn, Fe, Mn, Mo, Nb, Cr, Ti, Ca, K, Al и Zr.

[00119] В следующем примере торий осаждают из кислого раствора с использованием гидроксидного осадителя при различных уровнях pH, чтобы наблюдать влияние pH на осаждение тория и РЗЭ.

[00120] Для этих испытаний в однолитровую емкость, имеющую мешалку, добавляли 400 грамм (326 мл) раствора азотной кислоты, имеющей содержание свободной кислоты примерно 5 г/л и удельную плотность 1,227. В емкость до достижения целевого уровня pH добавляют по каплям 1М раствор гидроксида аммония (NH₄OH), а целевой pH поддерживают в течение одного часа. В течение этапа осаждения поддерживают температуру примерно 25°C. После 60 минут содержимое емкости фильтруют и взвешивают, а измеряют удельный вес и содержание свободной кислоты фильтрата. Ретентант промывают деионизованной водой и сушат.

Элемент	Содержание в кислом растворе (мг/л или г/тонна)	% осажденного при pH 1,0	% осажденного при pH 2,0	% осажденного при pH 2,5	% осажденного при pH 3,0	% осажденного при pH 3,5
La	20000	7	5	4	0	2
Ce	13500	7	5	3	0	2
Pr	3150	3	0	7	0	19
Nd	11000	4	1	3	0	3
Sm	1580	4	0	8	0	19
Eu	352	3	0	7	0	19
Gd	814	2	0	5	0	15
Tb	62	3	0	8	4	22
Dy	204	2	0	5	0	17
Ho	24	2	0	4	1	19
Y	494	5	0	7	0	18
Er	40	3	0	7	0	15
Tm	4	4	4	3	0	18
Yb	19	7	6	5	2	21
Lu	3	5	5	5	2	21

Sc	<5	0	0	3	22	70
Th	734	4	1	8	62	95
U	1	0	0	0	0	24

[00121] Вышеупомянутые данные графически проиллюстрированы на фиг. 10А. Эти данные демонстрируют, что при рН 3,0 62% тория в кислом растворе может быть осаждено в виде гидроксида тория. Когда рН повышается до рН 3,5, осаждается 95% тория, тем не менее, также начинают осаждаться увеличивающиеся количества РЗЭ из раствора.

[00122] Однако, если концентрация тория в растворе увеличивается, то, как было обнаружено, рН может быть повышена без осаждения значительных количеств РЗЭ из раствора. Фиг. 10В иллюстрирует результаты повышения рН раствора в диапазоне от рН 3,0 до рН 3,8, при этом первоначальная концентрация тория уменьшается до 117 мг/л. Как проиллюстрировано на фиг. 10В, уровни рН по меньшей мере вплоть до рН 3,8 могут быть использованы для извлечения большого процента тория без осаждения значительных количеств РЗЭ. Результаты для испытаний при рН 3,5, рН 3,6 и рН 3,8 для раствора, содержащего 117 мг/л тория, даны в таблице V.

Элемент	Содержание в исходном материале (мг/л или г/тонна)	Содержание в конечном растворе при рН 3,5 (мг/л или г/тонна)	Процент, удаленный при рН 3,5	Содержание в конечном растворе при рН 3,6 (мг/л или г/тонна)	Процент, удаленный при рН 3,6	Содержание в конечном растворе при рН 3,8 (мг/л или г/тонна)	Процент, удаленный при рН 3,8
La	2710	2200	1	2220	0	2160	2
Ce	1870	1520	1	1540	0	1500	2
Pr	473	386	0	390	0	380	2
Nd	1630	1344	0	1364	0	1332	0
Sm	232	189	0	191	0	187	1
Eu	51,0	42	0	42	0	41	1
Gd	122	99	0	102	0	100	0
Tb	9,8	8	0	8	0	8	0
Dy	30,8	23	1	25	0	25	0
Ho	3,52	5	1	3	0	3	0
Y	74,4	60	1	61	0	59	3
Er	6,15	5,06	0	4,84	4	4,96	1
Tm	0,58	0,46	3	0,5	0	0,48	0
Yb	2,83	2,32	0	2,30	1	2,22	4
Lu	0,35	0,30	0	0,28	2	0,28	2
Sc	0,71	0,62	0	0,40	31	0,48	17
Th	117	69	28	65	32	51	46
U	0,22	0,18	0	0,18	0	0,18	0

[00123] Как проиллюстрировано в этом примере, высокие уровни тория могут быть извлечены из относительно разбавленного раствора при повышенных уровнях рН без извлечения РЗЭ высоких уровней содержания из раствора.

[00124] В то время как были подробно описаны различные варианты осуществления, очевидно, что специалистам в этой области техники будут встречаться модификации и адаптации этих вариантов осуществления. Тем не менее, следует однозначно понимать, что такие модификации и адаптации находятся в рамках сущности и объема настоящего раскрытия.

(57) Формула изобретения

1. Способ селективного извлечения редкоземельных элементов из насыщенного маточного раствора, содержащего цветные металлы и редкоземельные элементы,

включающий этапы:

контактирование насыщенного маточного раствора со щавелевой кислотой, причем насыщенный маточный раствор содержит по меньшей мере хлорид-ионы, растворенные редкоземельные элементы и растворенные цветные металлы,

5 выдерживание насыщенного маточного раствора и щавелевой кислоты в контакте при первой температуре для осаждения продукта оксалатов металлов, содержащего частицы оксалатов РЗЭ, из насыщенного маточного раствора и образования смеси частиц оксалатов металлов в обедненном РЗЭ растворе и

10 отделение продукта оксалатов металлов от обедненного РЗЭ раствора, при этом по меньшей мере 97% всех металлических элементов в продукте оксалатов металлов являются редкоземельными элементами.

2. Способ по п. 1, который дополнительно включает получение насыщенного маточного раствора выщелачиванием редкоземельного рудного концентрата соляной кислотой (HCl).

15 3. Способ по п. 2, который дополнительно включает этапы выделения повторно используемой HCl из обедненного РЗЭ раствора и возвращения в оборот повторно используемой HCl на этап выщелачивания.

4. Способ по любому из пп. 1-3, в котором насыщенный маточный раствор имеет молярность по меньшей мере 0,5М HCl.

20 5. Способ по любому из пп. 1-3, в котором насыщенный маточный раствор содержит по меньшей мере 20 г/л РЗЭ.

6. Способ по любому из пп. 1-3, в котором насыщенный маточный раствор содержит по меньшей мере 30 г/л РЗЭ.

25 7. Способ по любому из пп. 1-3, в котором насыщенный маточный раствор содержит по меньшей мере 20 г/л железа (Fe).

8. Способ по любому из пп. 1-3, в котором первая температура составляет по меньшей мере 80°C.

9. Способ по любому из пп. 1-3, в котором первая температура составляет не более чем 90°C.

30 10. Способ по любому из пп. 1-3, в котором насыщенный маточный раствор и щавелевую кислоту выдерживают в контакте при первой температуре в течение первого периода времени, достаточного для осаждения по меньшей мере 90 ат.% РЗЭ из насыщенного маточного раствора в виде оксалатов РЗЭ.

35 11. Способ по любому из пп. 1-3, который после выдерживания при первой температуре дополнительно включает этапы:

повышение температуры смеси до второй температуры, которая больше, чем первая температура, и

40 выдерживание смеси при второй температуре для кристаллизации частиц оксалатов РЗЭ.

12. Способ по п. 11, в котором вторая температура составляет по меньшей мере на 5°C больше, чем первая температура.

13. Способ по п. 11, в котором вторая температура составляет по меньшей мере 90°C.

14. Способ по п. 11, в котором вторая температура составляет не более чем 98°C.

45 15. Способ по любому из пп. 1-3, в котором этап контактирования насыщенного маточного раствора со щавелевой кислотой осуществляют в присутствии оксалата натрия.

16. Способ по любому из пп. 1-3, в котором насыщенный маточный раствор дополнительно содержит актиноидные элементы.

17. Способ по любому из пп. 1-3, который дополнительно включает этап подвергания продукта оксалатов металлов этапу реакции обмена для превращения оксалатов металлов в карбонаты металлов.

18. Способ по любому из пп. 1-3, в котором первая температура составляет по меньшей мере 70°C.

19. Способ по любому из пп. 1-3, который дополнительно включает этапы: выделение оксалатных соединений из обедненного РЗЭ раствора после этапа отделения и возвращение в оборот оксалатных соединений на этап контактирования.

20. Способ по любому из пп. 1-3, в котором содержание свободной кислоты в обедненном РЗЭ растворе после этапа отделения выше содержания свободной кислоты в насыщенном маточном растворе.

21. Способ селективного извлечения редкоземельных элементов из насыщенного маточного раствора, содержащего цветные металлы и редкоземельные элементы, включающий этапы:

получение насыщенного маточного раствора, содержащего по меньшей мере растворенные редкоземельные элементы и растворенные цветные металлы, выщелачиванием редкоземельного рудного концентрата соляной кислотой (HCl), контактирование насыщенного маточного раствора со щавелевой кислотой,

выдерживание насыщенного маточного раствора и щавелевой кислоты в контакте при первой температуре, составляющей по меньшей мере 80°C, для осаждения продукта оксалатов металлов, содержащего частицы оксалатов РЗЭ, из насыщенного маточного раствора и образования смеси частиц оксалатов металлов в обедненном РЗЭ растворе, после этапа выдерживания при упомянутой первой температуре повышение температуры смеси до второй температуры, которая по меньшей мере на 5°C больше, чем первая температура,

выдерживание смеси при второй температуре для кристаллизации частиц оксалатов РЗЭ и

отделение продукта оксалатов металлов, содержащего кристаллизованные частицы оксалатов РЗЭ, от обедненного РЗЭ раствора, при этом по меньшей мере 97% всех металлических элементов в продукте оксалатов металлов являются редкоземельными элементами.

22. Способ по п. 21, в котором насыщенный маточный раствор содержит по меньшей мере 30 г/л РЗЭ.

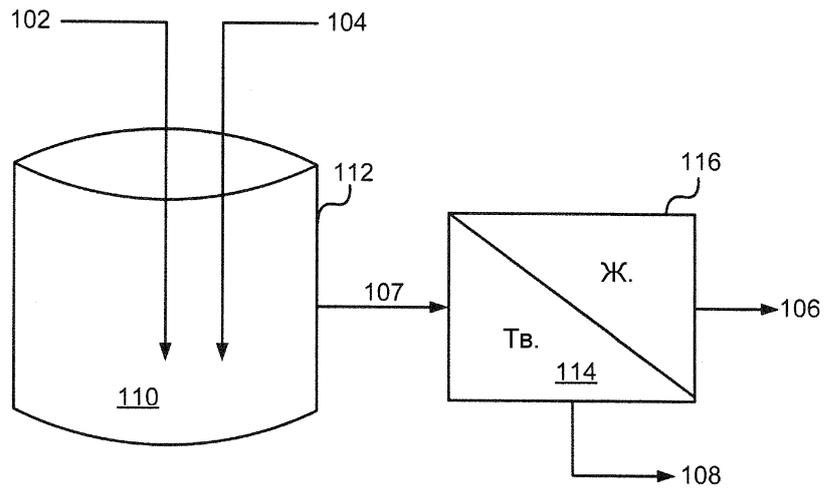
23. Способ по п. 21 или 22, в котором насыщенный маточный раствор содержит по меньшей мере 20 г/л железа (Fe).

40

45

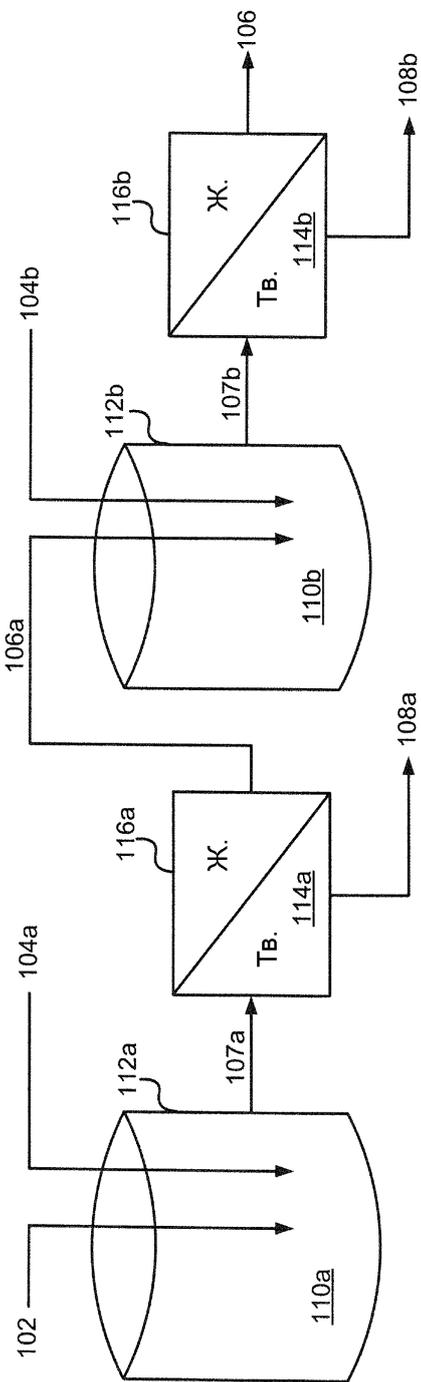
527717

1/11

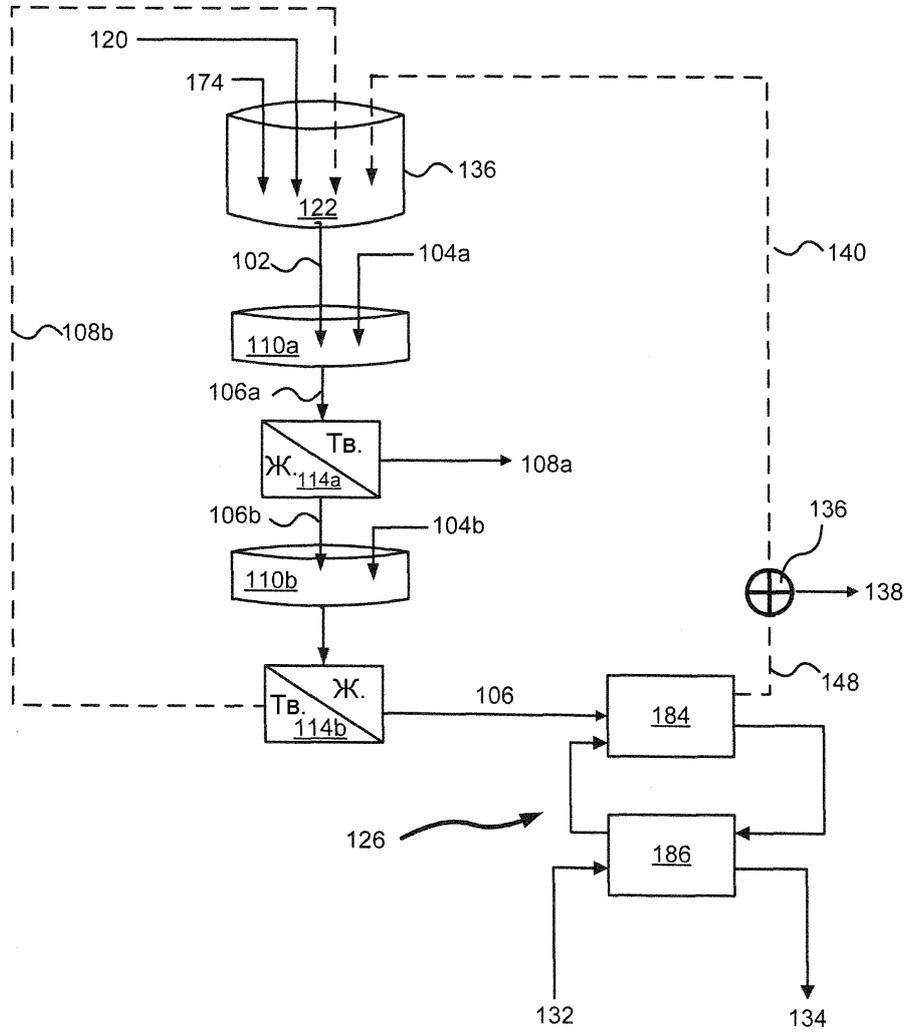


ФИГ.1

2/11

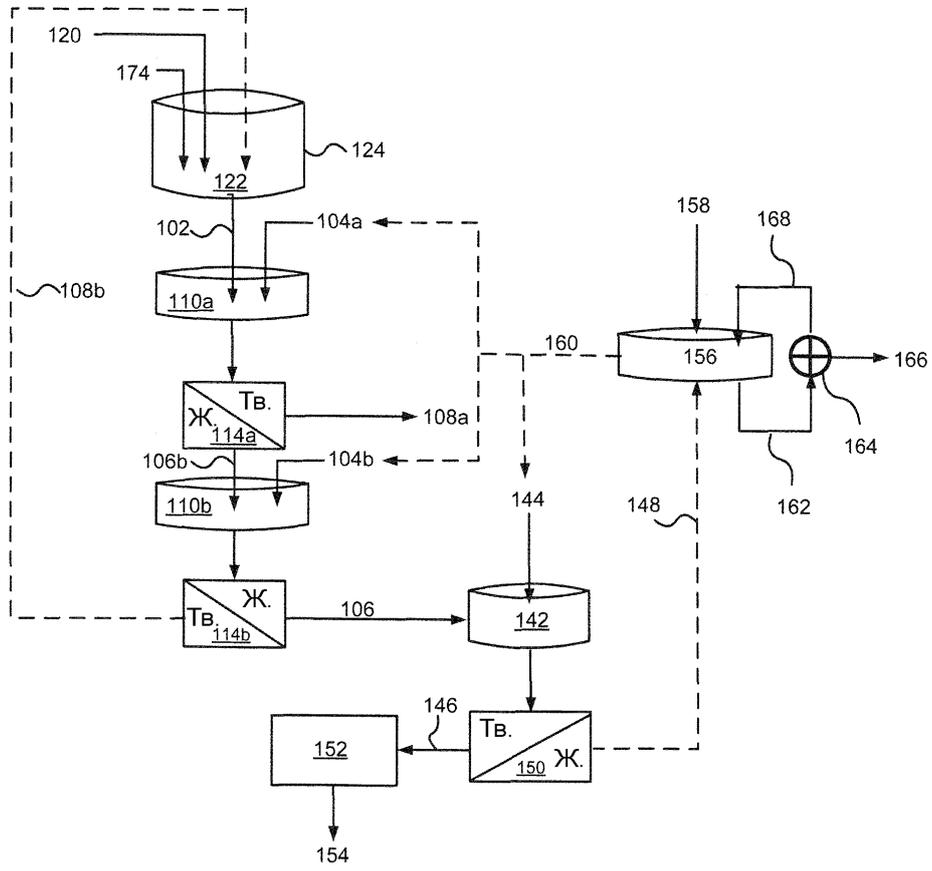


Фиг.2

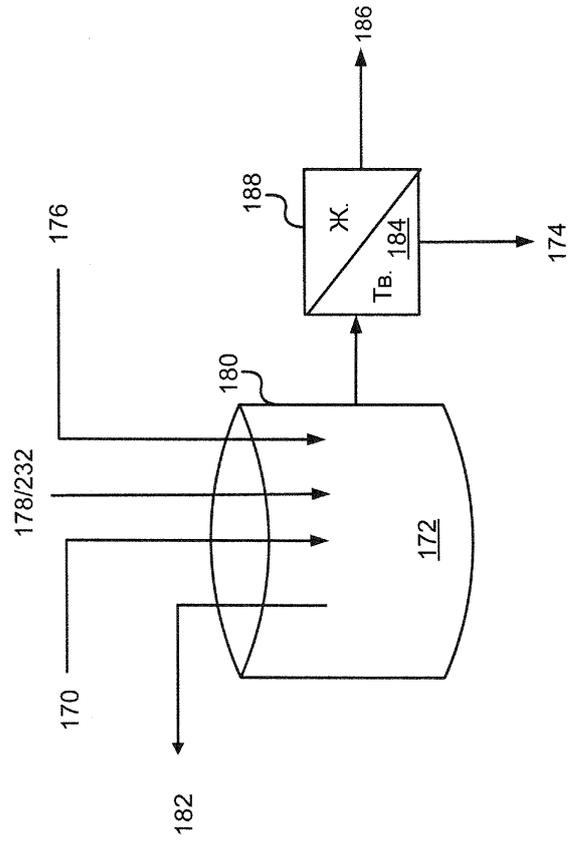


ФИГ.3

4/11

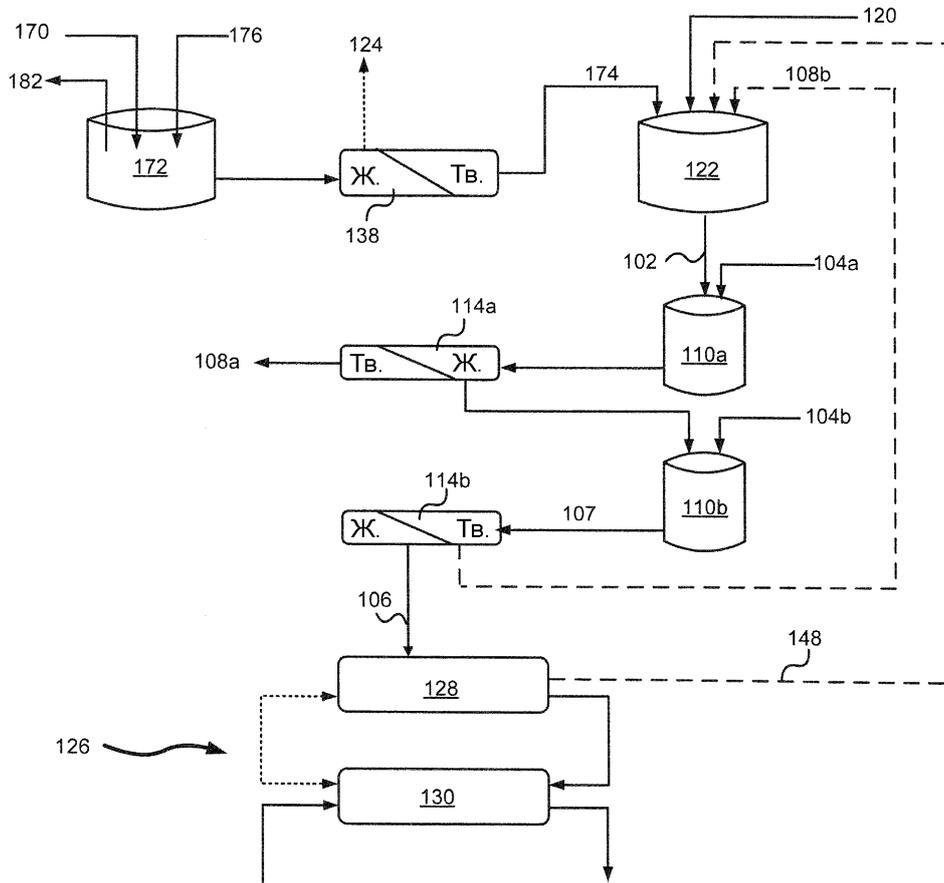


ФИГ.4



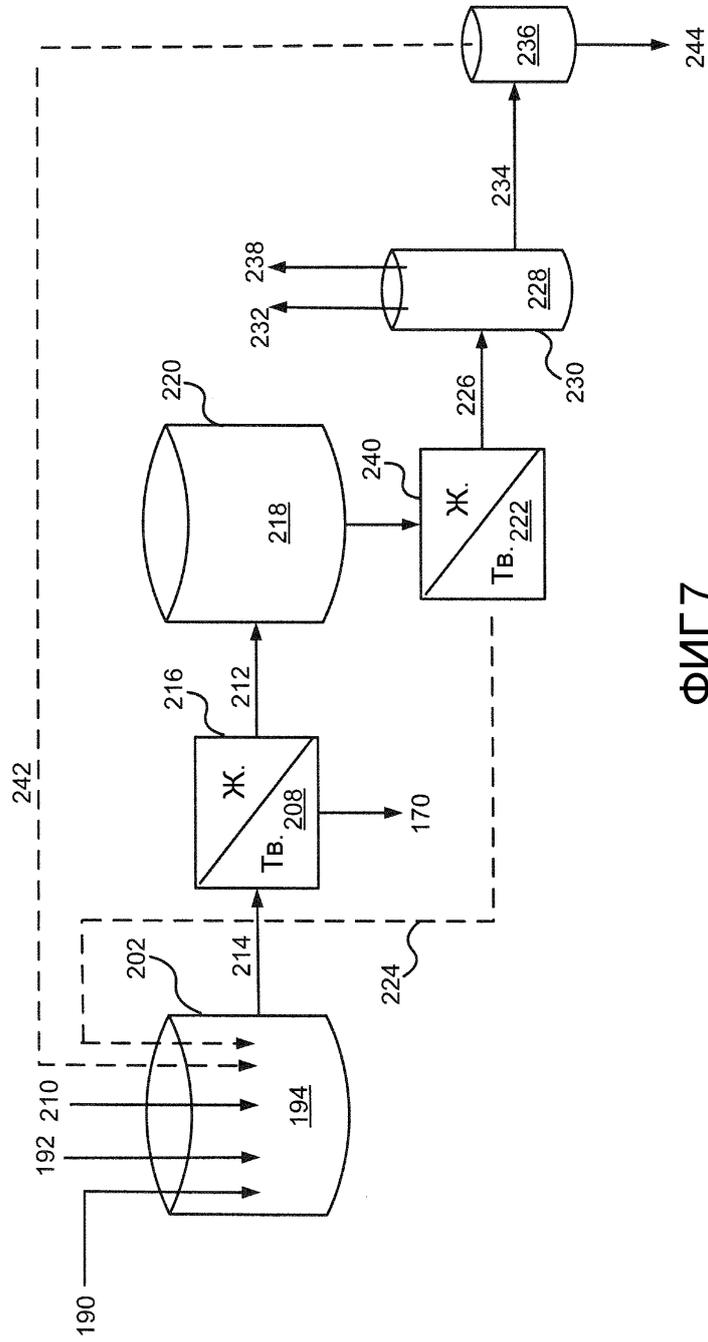
ФИГ.5

6/11

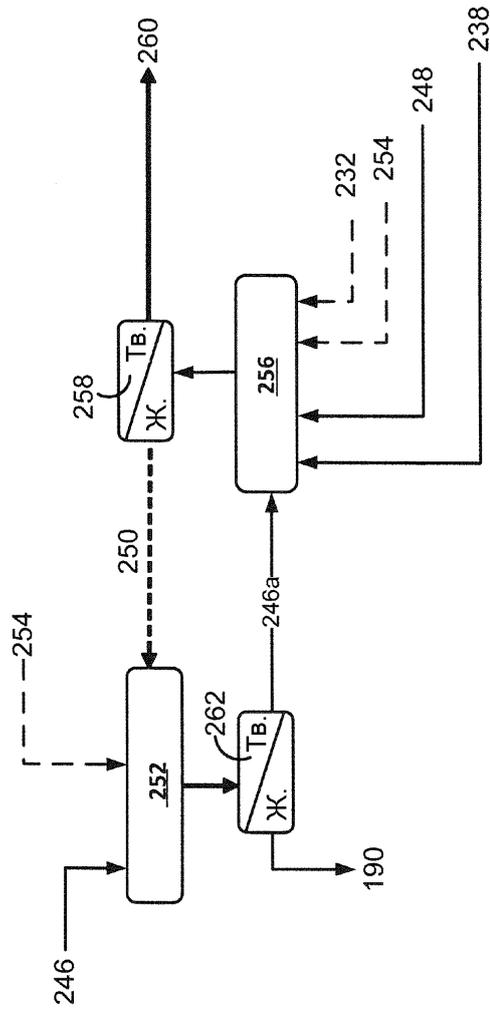


ФИГ.6

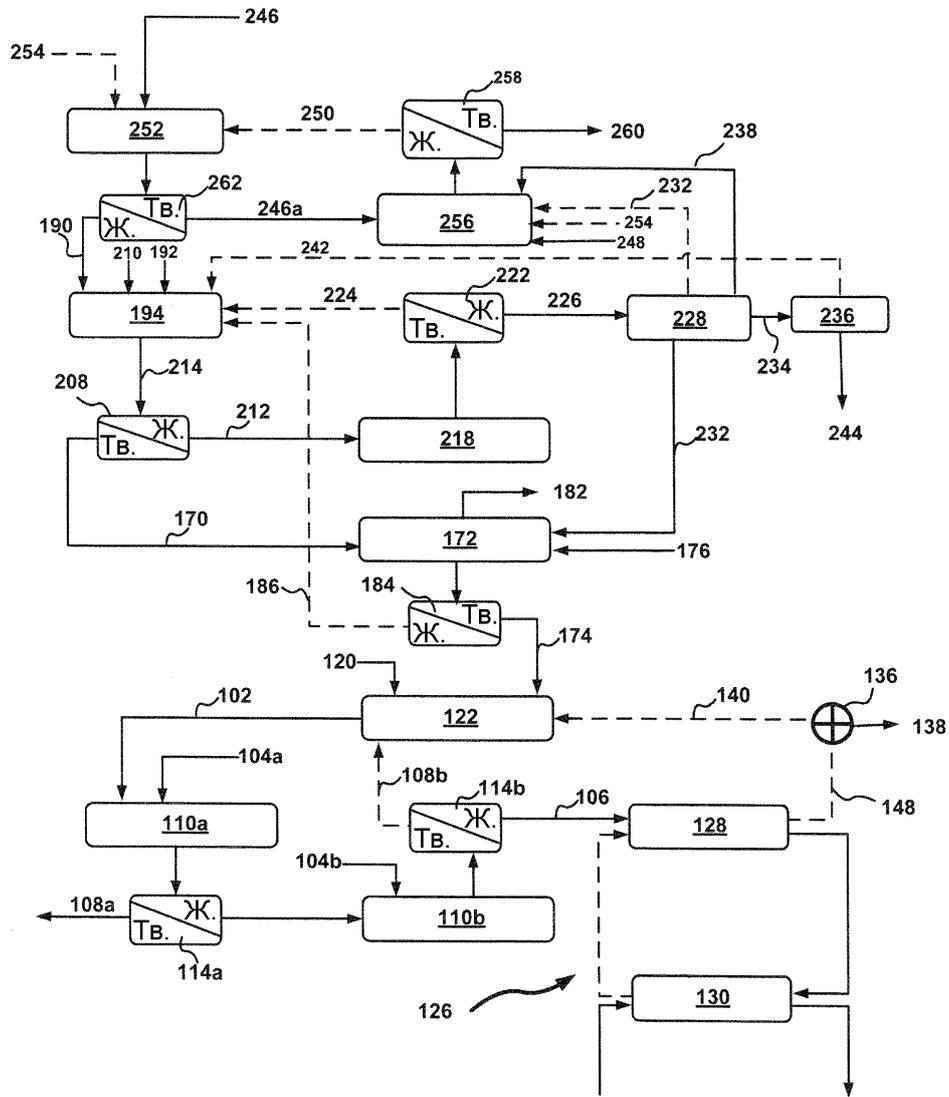
7/11



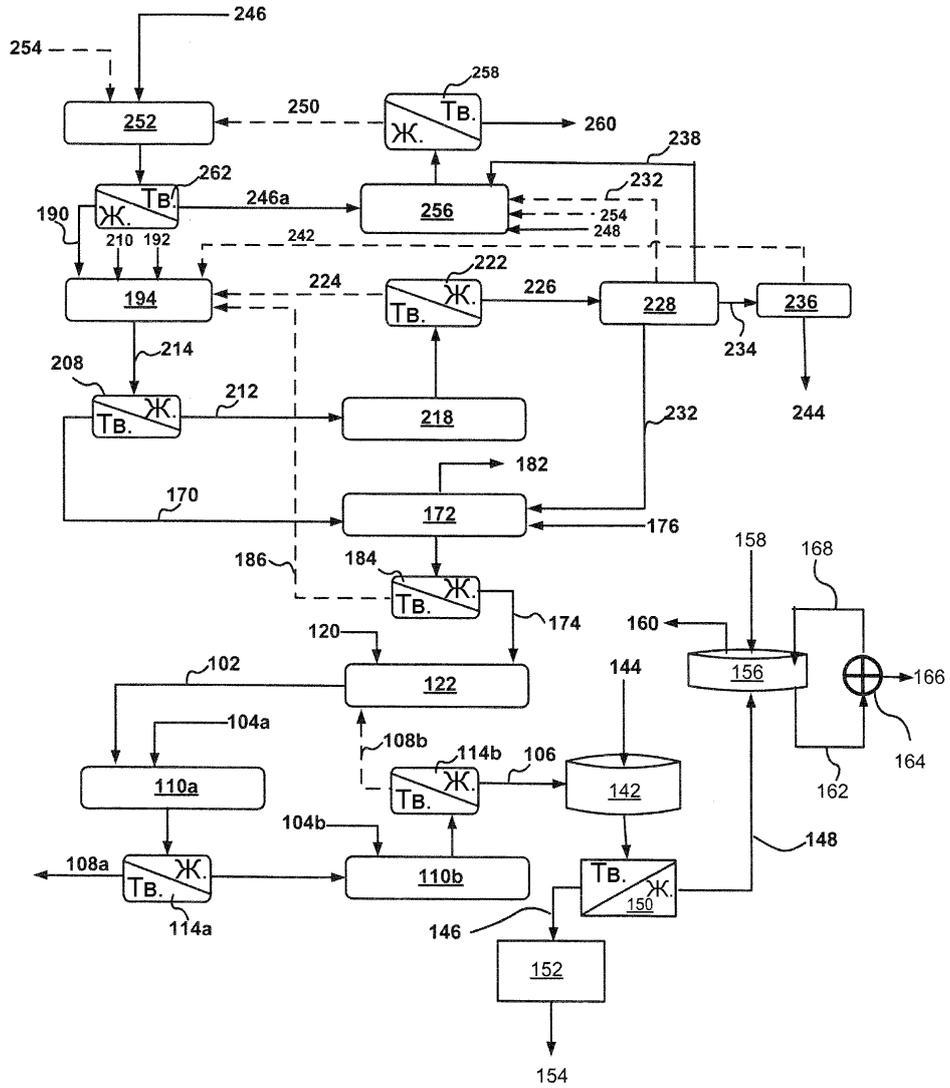
ФИГ.7



ФИГ.8

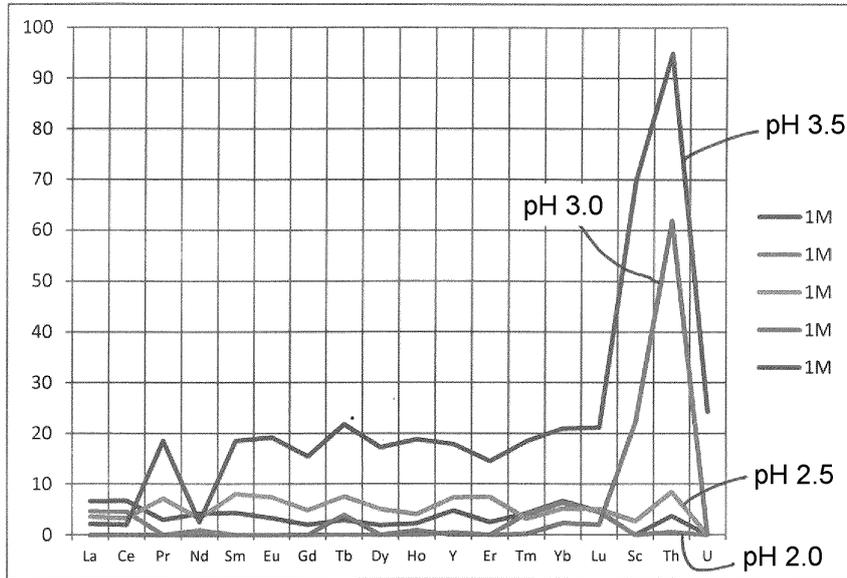


ФИГ.9А

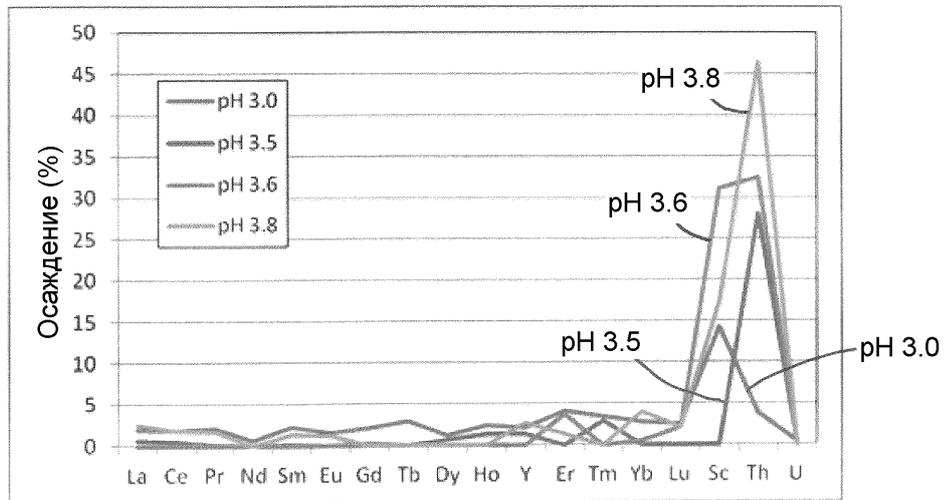


ФИГ.9В

11/11



ФИГ.10А



ФИГ.10В