



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2014115623/05, 23.10.2012

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
23.10.2012

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
24.10.2011 BE 2011/0619

(43) Дата публикации заявки: 10.12.2015 Бюл. № 34

(45) Опубликовано: 10.10.2016 Бюл. № 28

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: JAROSINSKI A. et al., Development of the Polish wasteless technology of apatite phosphogypsum utilization with recovery of rare earths, Journal of Alloys and Compounds, 1993, v. 200, N 1-2, pp. 147-150. RU 2293781 C1, 20.02.2007. RU 2225892 C1, 20.03.2004. US 4588570 A, 13.05.1986. US 3580703 A, 25.05.1971. US 5173284 A, 22.12.1992.

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на национальной фазе: 26.05.2014

(86) Заявка РСТ:
EP 2012/070987 (23.10.2012)(87) Публикация заявки РСТ:
WO 2013/060689 (02.05.2013)

Адрес для переписки:

119019, Москва, Гоголевский бульвар, 11, этаж 3, "Гоулингз Интернэшнл Инк.", Т.Н. Лыу

(72) Автор(ы):

ЖЕРМО, Алэн (BE),
ГИДИ, Томизьо (BE),
ФАТИ, Дорина (BE)

(73) Патентообладатель(и):

ГИДРОМЕТАЛ СА (BE)

(54) СПОСОБ ОБРАБОТКИ ФОСФАТНОЙ ПОРОДЫ

(57) Реферат:

Изобретение может быть использовано в химической промышленности. Способ обработки сульфата кальция, содержащего редкоземельные элементы, включает выщелачивание дигидрата сульфата кальция, содержащего редкоземельные элементы, серной кислотой для получения суспензии, состоящей из твердой фазы, содержащей указанный дигидрат сульфата кальция, и жидкой фазы, содержащей указанные редкоземельные элементы в растворе. Твердую

и жидкую фазы разделяют. Серная кислота для выщелачивания имеет концентрацию от 2 до 25% по весу в расчете на общий вес раствора. Выщелачивание осуществляют при перемешивании в течение периода времени от 0,5 до 4 ч. До указанной стадии выщелачивания проводят стадию созревания гемигидрата сульфата кальция, содержащего указанные редкоземельные элементы, с кристаллизацией для получения дигидрата сульфата кальция при

абсорбции остаточной воды и/или остаточной влаги. Отношение серная кислота/созревший сульфат кальция на стадии выщелачивания составляет от 0,1 до 2,25. Стадии выщелачивания предшествует стадия измельчения кристаллов дигидрата сульфата кальция, образовавшихся во

время созревания, в течение периода времени от 5 до 20 мин. Изобретение позволяет повысить выход редкоземельных элементов при переработке фосфогипса и чистоту фосфогипса. 2 н. и 10 з.п. ф-лы, 7 табл., 8 пр.

R U 2 5 9 9 2 9 9 C 2

R U 2 5 9 9 2 9 9 C 2



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.

C01F 11/46 (2006.01)*C22B 3/08* (2006.01)*C01F 17/00* (2006.01)*C22B 59/00* (2006.01)(12) **ABSTRACT OF INVENTION**(21)(22) Application: **2014115623/05, 23.10.2012**(24) Effective date for property rights:
23.10.2012

Priority:

(30) Convention priority:
24.10.2011 BE 2011/0619(43) Application published: **10.12.2015** Bull. № **34**(45) Date of publication: **10.10.2016** Bull. № **28**(85) Commencement of national phase: **26.05.2014**(86) PCT application:
EP 2012/070987 (23.10.2012)(87) PCT publication:
WO 2013/060689 (02.05.2013)

Mail address:

**119019, Moskva, Gogolevskij bulvar, 11, etazh 3,
"Goulingz Interneshnl Ink.", T.N. Lyu**

(72) Inventor(s):

**GERMEAU Alain (BE),
GUIDI Tomizio (BE),
FATI Dorina (BE)**

(73) Proprietor(s):

HYDROMETAL SA (BE)(54) **METHOD OF TREATING PHOSPHATE ROCK**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention can be used in chemical industry. Method of processing calcium sulphate containing rare-earth elements involves leaching calcium sulphate dihydrate, containing rare-earth elements, with sulphuric acid to produce a suspension consisting of a solid phase containing said calcium sulphate dihydrate, and a liquid phase containing said rare-earth elements in a solution. Solid and liquid phases are separated. Sulphuric acid for leaching has concentration of 2 to 25 wt% per total weight of solution. Leaching is performed while stirring for a period of time from 0.5 to 4 hours. Before said leaching

step, method includes a step of ripening calcium sulphate hemihydrate containing said rare-earth elements, with crystallisation to obtain calcium sulphate dihydrate during absorption of residual water and/or residual moisture. Ratio of sulphuric acid/ripened calcium sulphate at leaching step is 0.1-2.25. Leaching step precedes a step of grinding crystals of calcium sulphate dihydrate, formed during ripening, for a period of time from 5 to 20 minutes.

EFFECT: invention increases output of rare-earth elements when processing phosphogypsum and purity of phosphogypsum.

12 cl, 7 tbl, 8 ex

Данное изобретение относится к способу обработки сульфата кальция, содержащего редкоземельные элементы, который включает стадии:

- выщелачивания дигидрата сульфата кальция, содержащего редкоземельные элементы, серной кислотой с получением суспензии, образованной твердой фазой, содержащей дигидрат сульфата кальция, и жидкой фазой, содержащей редкоземельные элементы в растворе,
- разделения указанной твердой фазы, содержащей дигидрат сульфата кальция, и указанной жидкой фазы, с получением жидкости, содержащей редкоземельные элементы и серную кислоту.

Этот способ известен, например, из документа CN 10197688. В этом источнике фосфогипс, содержащий редкоземельные элементы, полученный путем обработки фосфатной породы с получением фосфорной кислоты, обрабатывали серной кислотой. Затем жидкость после выщелачивания приводили в контакт с нитратом кальция для того, чтобы редкоземельные элементы перешли в форме нитратов в жидкую фазу.

Согласно этому источнику фосфогипс может представлять собой дигидрат сульфата кальция или гемигидрат сульфата кальция, полученный в результате первой или второй фильтрации. В этой публикации в примерах указано, что выход продуктов был меньше 50% в расчете на исходное содержание редкоземельных элементов, а при осаждении редкоземельных элементов нитратом кальция выход полученного продукта составлял от 80 до 90%.

Термин "фосфогипс" в контексте данной заявки следует понимать как означающий сульфат кальция, имеющий формулу $\text{CaSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, где x означает 0, $\frac{1}{2}$ или 2, полученный из фосфатной породы.

Согласно варианту этого способа, описанного в документе CN 101440430, фосфогипс обрабатывают серной кислотой и, возможно, растворимой солью аммония. Затем к жидкости после выщелачивания добавляют растворимый фторид для получения фторидов редкоземельных элементов, которые осаждаются, что облегчает их выделение. Еще один вариант описан в документе CN 10159768, где указано, что для осаждения редкоземельных элементов используют хлорид кальция.

Из патента RU 2158317 известен также способ, согласно которому фосфогипс обрабатывают выщелачивающим раствором с получением сернокислого раствора, содержащего редкоземельные элементы. Затем сернокислый раствор, содержащий редкоземельные элементы, нейтрализуют раствором, содержащим магний в виде оксида магния или карбоната магния или их комбинацию, например, в виде гидромагnezита.

Кроме того, из заявки WO 2011/008137 известен способ экстракции редкоземельных элементов из фосфогипса путем выщелачивания с помощью серной кислоты и азотной кислоты. Затем редкоземельные элементы выделяют с помощью катионообменной смолы. Наконец, известны многие способы, согласно которым для экстракции редкоземельных элементов из органической фазы перед их растворением в кислой фазе применяют органические фосфорсодержащие соединения. Затем редкоземельные элементы осаждают обычным способом, таким как, например, осаждение с помощью соединений кальция (см. патент RU 2172719).

Как можно видеть, многие публикации описывают обычные методы обработки фосфогипса серной кислотой, которые позволяют получить после выщелачивания жидкость, содержащую редкоземельные элементы в растворе. При осуществлении большинства этих методов авторы фокусировали внимание на усовершенствовании осаждения редкоземельных элементов из раствора, и эти методы приводили к получению довольно низких выходов редкоземельных элементов.

При осуществлении других способов применяют органические вещества, которые, хотя они могут быть эффективными, часто являются вредными и сложными и приводят к загрязнению окружающей среды.

5 Следовательно, существует необходимость в повышении выходов редкоземельных элементов из фосфогипса после экстракции путем разработки способа, который просто осуществить и который использует материалы, являющиеся совместимыми с веществами, обычно применяемыми для получения фосфорной кислоты и не влияющими на выход фосфорной кислоты, получение которой предшествует экстракции редкоземельных элементов. Кроме того, фосфогипс, получаемый во время обработки фосфатной породы
10 для получения фосфорной кислоты, часто плохо выделяется и не может быть возвращен в цикл из-за его часто неподходящего качества. Следовательно, существует необходимость в получении фосфогипса с более высокой степенью чистоты, который может быть использован в других областях, таких как строительство и т.п.

В публикации Jarosinski et al. (Journal of Alloys and Compounds, October 1993) также
15 описана экстракция редкоземельных элементов из фосфогипса.

Согласно этой публикации проводят выщелачивание гемигидрата фосфогипса при помощи 10% концентрированной серной кислоты при температуре от 0 до 10°C, что, конечно, требует охлаждения. Когда осуществляют контактирование фосфогипса с серной кислотой, гемигидрат сульфата кальция (гемигидрат фосфогипса) превращается
20 в дигидрат, во время этого превращения образующиеся примеси, такие как редкоземельные элементы, фосфаты, фториды, алюминий и железо, экстрагируются из твердой фазы. Фаза превращения гемигидрата в дигидрат проходит в то же самое время, что и экстракция редкоземельных элементов во время выщелачивания. Указывается, что полученный после окончания выщелачивания фосфогипс является
25 достаточно чистым, чтобы получать из него гипс путем его прямого нагревания. Однако, хотя при этом получается приемлемый выход, тем не менее этот способ ограничен в том, что он требует охлаждения во время осуществления стадии выщелачивания, которая обычно является экзотермической и требует времени, равного 6 ч.

Цель данного изобретения заключается в устранении недостатков известных способов
30 путем разработки простого способа, который обеспечивает экстракцию редкоземельных элементов таким образом, что она является полностью совместимой с получением фосфорной кислоты, и который приводит к достижению высоких выходов редкоземельных элементов и улучшению качества получаемых сульфатов кальция, и который является экологическим.

35 Для решения поставленной задачи данное изобретение предусматривает способ, описанный в начале, который до проведения указанного выщелачивания включает также стадию выдержки гемигидрата сульфата кальция, содержащего редкоземельные элементы, с кристаллизацией с получением дигидрата сульфата кальция путем абсорбции остаточной воды и/или остаточной влаги.

40 Следует отметить, что согласно данному изобретению дигидрат сульфата кальция, используемый в качестве субстрата для выщелачивания, не является дигидратом сульфата кальция, полученным непосредственно после стадии разделения, или гемигидратом, а является сульфатом кальция, полученным в результате выдержки (медленного "созревания") гемигидрата сульфата кальция при абсорбции остаточной
45 воды и/или остаточной влаги с кристаллизацией в виде дигидрата сульфата кальция.

Гемигидрат сульфата кальция хранится в кипах. Эти кипы являются непроницаемыми для влаги из окружающей среды, и, соответственно, гемигидрат сульфата кальция не может абсорбировать воду из атмосферы и только адсорбирует остаточную влагу из

остатка на фильтре, полученного при разделении гемигидрата фосфогипса и жидкой фазы во время получения фосфорной кислоты.

Согласно данному изобретению полученный таким образом дигидрат сульфата кальция в действительности представляет собой сульфат кальция превосходного качества, из которого все примеси были удалены во время очень медленной кристаллизации с получением дигидратной формы, что происходит во время хранения в кипах за счет абсорбции остаточной влаги или остаточной воды.

Согласно этому способу выход редкоземельных элементов после экстракции в расчете на исходное содержание сульфата кальция составляет, по меньшей мере, 80%. Более того, полученный таким образом сульфат кальция после экстракции редкоземельных элементов имеет высокую степень чистоты не только потому, что он не содержит больше редкоземельных элементов, но также потому, что он лишен таких загрязняющих веществ, как Na_2O или фосфаты. Кроме того, способ согласно данному изобретению не требует применения охлаждения во время осуществления выщелачивания, которое обычно проходит с выделением тепла.

Согласно предпочтительному варианту способа по изобретению указанная серная кислота представляет собой раствор серной кислоты с концентрацией от 2 до 25%, предпочтительно, от 2 до 20%, более предпочтительно, от 5 до 18% и, наиболее предпочтительно, от 7 до 12% или даже от 8 до 10% по весу в расчете на общий вес раствора. Было установлено, что именно эта концентрация является той концентрацией, которая обеспечивает высокие выходы при выщелачивании и, следовательно, позволяет оптимизировать выход редкоземельных элементов после экстракции из фосфогипса.

Предпочтительно до стадии созревания проводить нейтрализацию указанного гемигидрата сульфата кальция, содержащего редкоземельные элементы, при помощи основного агента для того, чтобы обеспечить величину pH от 4 до 12, предпочтительно от 6.5 до 11.5. Такой основной агент может представлять собой гидроксид натрия или известь, такую как негашеная известь, известь-пушонка или известковое молоко.

Указанная стадия нейтрализации повышает выход редкоземельных элементов после экстракции и улучшает качество дигидрата сульфата кальция, полученного в процессе медленного созревания, так как кислые условия нейтрализуются до начала созревания и достижения полной регидратации сульфата кальция.

Предпочтительно проводить указанное выщелачивание при перемешивании в течение заданного промежутка времени в пределах от 0.5 до 4 ч, предпочтительно, от 1 до 2 ч, что также обеспечивает получение оптимального выхода при выщелачивании с учетом стоимости способа, времени перемешивания и мощности и солубилизации редкоземельных элементов в серной кислоте.

Предпочтительно, если выщелачиванию предшествует стадия дезинтеграции кристаллов дигидрата сульфата кальция, образовавшегося во время созревания, в частности, при помощи ротора, вращающегося со скоростью 6000 об/мин, в течение периода времени от 5 до 20 мин, предпочтительно, при комнатной температуре.

В контексте данного изобретения термин "дезинтеграция" следует понимать как стадию, на которой кристаллические агрегаты дигидрата сульфата кальция размельчаются с получением более мелких частиц под действием сил сдвига.

Температура выщелачивания предпочтительно равняется 10-70°C, предпочтительно, она равна комнатной температуре, например, от 20 до 30°C.

Согласно предпочтительному варианту данного изобретения отношение серная кислота/"созревший" сульфат кальция во время выщелачивания оставляет от 0.02 к 2.25, предпочтительно, от 0.15 к 0.35.

Согласно предпочтительному варианту данного изобретения способ также включает стадию промывки указанной твердой фазы, полученной на стадии разделения, водой или, предпочтительно, водой, обработанной известью, и, возможно, последующую стадию сушки указанной твердой фазы. Предпочтительно, когда вода для промывки рециркулирует для увеличения выхода после экстракции и уменьшения эффекта разбавления концентрации серной кислоты.

Предпочтительно, если раствор, содержащий редкоземельные элементы и серную кислоту, рециркулирует заданное количество раз (от 2 до 8) на стадии выщелачивания. В результате серная кислота из жидкости для выщелачивания используется заданное количество раз, что уменьшает потребление серной кислоты относительно дигидрата сульфата кальция после медленного созревания, то есть относительно количества обрабатываемого дигидрата сульфата кальция. Кроме того, сернокислый раствор обогащается редкоземельными элементами, что повышает эффективность способа и облегчает осуществление стадий выделения до выщелачивания.

Другие варианты способа согласно данному изобретению описаны в формуле изобретения.

Настоящее изобретение относится также к сернокислому раствору, содержащему редкоземельные элементы, полученному способом согласно данному изобретению. Этот сернокислый раствор может быть или обработан путем осуществления экстракции *in situ*, или может продаваться как таковой компаниям, которые утилизируют редкоземельные элементы. Следовательно, согласно данному изобретению он может быть промежуточным продуктом или конечным продуктом в зависимости от спроса на рынке.

В некоторых случаях после покупки редкоземельных элементов какой-либо компанией их снова растворяют в серной кислоте для того, чтобы получить из них соли и другие соединения. Согласно данному изобретению можно получить непосредственно сернокислый раствор, или получить из него желательный конечный продукт, такой как соединение редкоземельного элемента, или экстрагировать из этого раствора редкоземельные элементы и утилизировать их. Данное изобретение предусматривает также, что редкоземельные элементы могут быть экстрагированы из сернокислого раствора *in situ* для того, чтобы продавать их в желательном виде, а не в виде раствора.

Согласно предпочтительному варианту изобретения концентрация серной кислоты равна от 2 до 20% в расчете на общий вес сернокислого раствора. Концентрация серной кислоты, предпочтительно, равна от 2 до 20%, в частности, от 5 до 18% и, наиболее предпочтительно, от 7 до 12% и даже от 8 до 10%.

Согласно данному изобретению концентрация редкоземельных элементов в сернокислом растворе близка к насыщению (то есть составляет примерно 5000 частей на миллион) в расчете на общий вес сернокислого раствора.

Согласно одному из вариантов изобретения концентрация редкоземельных элементов в сернокислом растворе на 20% ниже по сравнению с исходным общим содержанием редкоземельных элементов, содержащихся в сульфате кальция.

Другие варианты сернокислого раствора согласно данному изобретению описаны в формуле изобретения.

Данное изобретение относится также к дигидрату сульфата кальция, который получается способом по изобретению и имеет остаточное содержание P_2O_5 менее 0.05% по весу в расчете на общий вес сульфата кальция.

Следует отметить, что это содержание является очень низким и позволяет получить дигидрат сульфата кальция с высокой степенью чистоты. P_2O_5 является соединением,

которое влияет на время схватывания цемента и гипса, и фосфогипс, содержащий такое маленькое количество P_2O_5 , имеет большое преимущество, так как содержание компонента, который влияет на схватывание, коренным образом снижено. Обычный же фосфогипс содержит P_2O_5 в количестве от 0.4 до 1% по весу в расчете на общий вес

5 сульфата кальция.

Такой дигидрат сульфата кальция содержит Na_2O в количестве менее 500 частей на миллион (или 0.05% по весу) в расчете на общий вес сульфата кальция. Такое небольшое содержание Na_2O ограничивает появление выцветов на поверхности гипса. Обычный

10 же фосфогипс содержит Na_2O в количестве, превышающем 0.15%. После выщелачивания для выделения редкоземельных элементов остаточное содержание Na_2O составляет менее 500 частей на миллион, что соответствует требованиям, предъявляемым к сульфату кальция при его применении для изготовления гипсового картона. Соответственно, согласно данному изобретению можно получать гипсовый картон с большим

15 содержанием фосфогипса, что до сих пор было проблематично из-за последующей обработки или смешения с сульфатами кальция или с более чистым гипсом, содержащим меньшее количество Na_2O или вообще не содержащим его.

Согласно данному изобретению предпочтительно, когда остаточное содержание редкоземельных элементов в дигидрате сульфата кальция составляет менее 20% по весу в расчете на их исходное содержание в сульфате кальция (то есть около 800 частей на миллион).

20

Согласно предпочтительному варианту сульфат кальция согласно данному изобретению имеет частицы с размером d_{50} , равным от 5 до 25 мкм, предпочтительно, более 8 мкм, более предпочтительно, более 10 мкм и, предпочтительно, менее 20 мкм,

25 более предпочтительно, менее 15 мкм, что позволяет сократить стадии уменьшения размера частиц в "гипсе или цементе", для которых размер частиц фосфогипса во всех случаях должен быть уменьшен.

Согласно предпочтительному варианту сульфат кальция по изобретению имеет степень белизны по методике Тарпи при отражении при длине волны 457 нм, равную по меньшей мере 86, предпочтительно равную по меньшей мере 87. Следовательно, данное изобретение позволяет выиграть в степени белизны, что очень благоприятно для гипса до стадии экстракции. У обычного фосфогипса степень белизны по методике Тарпи при отражении при длине волны 457 нм равна примерно 87 или более.

30

Более конкретно, степень белизны сульфата кальция по системе цветовых координат L^*a^*b согласно данному изобретению характеризуется следующими величинами: $L > 95$, $a > -0.01$, $b < 1.6$. У обычного фосфогипса степень белизны по системе L^*a^*b характеризуется следующими величинами: $L = 94.8$, $a = -0.190$, $b = 2.72$.

35

Другие варианты дигидрата сульфата кальция согласно данному изобретению описаны в формуле изобретения.

40

Другие признаки, детали и преимущества настоящего изобретения станут очевидны из следующего далее описания и примеров, которые никоим образом не ограничивают данное изобретение.

Следовательно, данное изобретение относится к способу обработки сульфата кальция, содержащего редкоземельные элементы, предпочтительно получаемого при получении фосфорной кислоты из фосфатной породы. Такой сульфат кальция, содержащий редкоземельные элементы, может быть получен обычным способом, который включает взаимодействие фосфатной породы с серной кислотой в условиях, которые вызывают

45

кристаллизацию дигидрата сульфата кальция или гипса ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Суспензия гипса, полученная в первом реакторе, затем может быть подвергнута во втором реакторе созреванию, позволяющему достигнуть увеличения размера образовавшихся кристаллов сульфата для увеличения способности к отфильтровыванию. "Созревшая" суспензия
 5 затем отфильтровывается для получения фосфорной кислоты с содержанием свободного P_2O_5 , равным примерно от 25 до 35% по весу.

После отделения полученной фосфорной кислоты от суспензии гипса остаток снова перемешивают с концентрированной серной кислотой и смесь, возможно, нагревают для превращения гипса в гемигидрат сульфата кальция. Образовавшаяся таким образом
 10 вторая суспензия в свою очередь отфильтровывается, и кислый фильтрат возвращается в цикл на стадию воздействия (см. патент Франции 1485940). Перекристаллизованный сульфат кальция в виде гемигидрата является очень чистым, очень хорошо отфильтровывается и представляет собой сырье для выщелачивания согласно изобретению.

Согласно известному варианту этого способа гемигидрат получается в условиях обычного способа получения суспензии гипса, но последний сразу подвергают перемешиванию с серной кислотой и необязательному нагреванию без предварительного отделения образовавшейся фосфорной кислоты. Полученная суспензия гемигидрата отфильтровывается, получается очень чистый осадок гемигидрата, но полученный
 20 фильтрат содержит смесь фосфорной и серной кислоты. Для того чтобы получить фосфорную кислоту высокого качества, эту смесь нужно затем подвергнуть операции десульфирования. Полученный таким образом гемигидрат является особенно предпочтительным кандидатом для экстракции редкоземельных элементов способом согласно данному изобретению.

Другие способы получения фосфорной кислоты, которые очень похожи на описанный выше способ, включающий превращение дигидрата в гемигидрат (см., например, патенты GB 1164836, US-A-3984525), также позволяют получить гемигидрат сульфата кальция, который очень подходит для проведения экстракции редкоземельных элементов способом согласно данному изобретению.

Сульфат кальция, содержащий редкоземельные элементы, может быть также получен, например, способом, в котором фосфатная порода подвергается воздействию серной кислоты при конкретных температурах и концентрациях P_2O_5 и/или SO_3 , получается суспензия сульфата кальция в гемигидрате ($\text{CaSO}_4 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$) или в виде ангидрита.

Суспензия, полученная в первом реакторе, затем во втором реакторе подвергается созреванию, что позволяет увеличить размер образовавшихся кристаллов сульфата кальция для повышения способности отфильтровываться. Суспензия, созревшая во втором реакторе, затем фильтруется с получением фосфорной кислоты с содержанием свободного P_2O_5 , равного примерно от 25 до 35% по весу, и остатка гемигидрата
 40 сульфата кальция на фильтре. Можно применить способ согласно данному изобретению для обработки гемигидрата сульфата кальция, полученного с использованием других методов, включающих тройную кристаллизацию сульфата кальция, вначале в виде гемигидрата, затем в виде дигидрата и затем снова в виде гемигидрата (см. патент США №4588570 A).

Можно также получать сульфат кальция, содержащий редкоземельные элементы, в виде гемигидрата в соответствии со способом, описанным в заявке WO 2011/067321. Согласно этому способу получения фосфорной кислоты получается первая суспензия дигидрата сульфата кальция в водной среде. Условия обработки таковы, что они

обеспечивают практически стехиометрическую реакцию между серной кислотой, которая вводится, и кальцием, который содержится. Эта первая суспензия сразу же подвергается целиком превращению, эта реакция происходит при нагревании суспензии до температуры выше 90°C, что, как известно, вызывает растворение кристаллов гипса, приводит к высвобождению совместно кристаллизованного P_2O_5 из гипса во время реакции и перекристаллизации сульфата кальция с получением гемигидрата, который содержит кристаллы сферической формы и стандартного размера, например, d_{50} равен 60 мкм, что обеспечивает образование осадка на фильтре после превосходно проходящей фильтрации.

Эти кристаллы сульфата кальция в виде гемигидрата также являются сырьем для проведения экстракции редкоземельных элементов, содержавшихся вначале в фосфатной породе.

Один из вариантов этого способа является предметом еще неопубликованной заявки РСТ/EP2011/059128. Этот способ направлен на получение фосфорной кислоты путем обработки фосфатной породы плохого качества серной кислотой и позволяет получать фосфорную кислоту с высоким качеством и достаточно высокий выход P_2O_5 , экстрагированного из породы. Этот способ включает стадии, похожие на стадии, описанные выше. Далее, к первой суспензии добавляют источник фтора в количестве от 1% до 5% по весу (в расчете на фтор) относительно P_2O_5 , содержащегося в фосфатной породе. Сульфат кальция в виде гемигидрата, полученный на втором фильтре, также является хорошим кандидатом для выделения редкоземельных элементов согласно данному изобретению.

Некоторые фосфатные породы и, в частности, породы вулканического происхождения содержат до 1% лантанидов, которые называются также "редкоземельными элементами". В особенности, это относится к фосфатам Kola. Как следует из вышеизложенного, способы получения фосфорной кислоты из фосфатной породы позволяют получить гемигидрат сульфата кальция как продукт, сопутствующий фосфорной кислоте. Около 80% всех лантанидов, которые содержатся в исходной фосфатной породе, обнаруживаются в фосфогипсе, который сопутствует получению фосфорной кислоты. На практике гемигидрат сульфата кальция, полученный любым из способов, описанных выше, затем отфильтровывается и вымывается для выделения из суспензии или остатка на фильтре, где он обнаруживается. Согласно предпочтительному варианту гемигидрат сульфата кальция нейтрализуется основанием, например известью в виде негашеной извести.

Нейтрализованный гемигидрат сульфата кальция затем хранят в кипах, обычно на открытом воздухе, при этом происходит его созревание. Хранящийся таким образом гемигидрат сульфата кальция абсорбирует остаточную влагу и/или воду и образует очень чистые кристаллы дигидрата сульфата кальция, как уже указывалось выше. Этот "созревший" сульфат кальция является довольно чистым, сухим, он легко поддается обработке и удобен в обращении при последующем коммерческом использовании. Затем проводят экстракцию редкоземельных элементов из этого созревшего дигидрата сульфата кальция. "Созревший" дигидрат сульфата кальция находится в виде агрегатов, которые до выщелачивания измельчаются при помощи роторной мешалки, вращающейся со скоростью 6000 об/мин в течение промежутка времени, составляющего от 5 до 20 мин, предпочтительно при комнатной температуре, что позволяет получать мелкие частицы дигидрата сульфата кальция небольшого размера.

Затем мелкие частицы дигидрата сульфата кальция, содержащего редкоземельные

элементы, суспендируют при перемешивании в течение заданного промежутка времени, составляющего от 0.5 до 4 ч в среде серной кислоты в количестве от 2 до 25% по весу, и большинство редкоземельных элементов выщелачивается в водную фазу. Затем твердая фаза, образованная указанным дигидратом сульфата кальция, отделяется от

указанной жидкой фазы, которая представляет собой раствор, содержащий редкоземельные элементы и серную кислоту.

Разделение фаз можно провести с помощью фильтрации. Твердая фаза, полученная в результате этого разделения, затем промывается водой и, необязательно, подвергается сушке. Предпочтительно возвращать в цикл на указанную стадию выщелачивания указанный раствор, содержащий редкоземельные элементы и серную кислоту, заданное

число раз в пределах от 2 до 8 для концентрации редкоземельных элементов в растворе.

Соответственно, способ согласно данному изобретению приводит к совместному получению двух продуктов, с одной стороны, сернокислого раствора, содержащего до 500 частей на миллион редкоземельных элементов и имеющего концентрацию серной кислоты от 2 до 25% по весу в расчете на общий вес сернокислого раствора, и, с другой стороны, очень чистого дигидрата сульфата кальция

Полученный таким образом гипс после выщелачивания очищается от редкоземельных элементов, а также от других элементов, таких как P_2O_5 и Na_2O , которые влияют на процесс получения гипса. Гипс, созревание которого проходило на открытом воздухе, после нейтрализации негашеной известью (зеленый гипс) подвергают анализу, и эти анализы повторяют для гипса, полученного после выщелачивания редкоземельных элементов с помощью 13% серной кислоты. Результаты показаны в Таблице 1.

Таблица 1

	Гипс до выщелачивания	Гипс после выщелачивания
P_2O_5 (1)	0.4-0.5 %	< 0.05 %
Na_2O	> 0.15 %	< 500 частей на миллион
As	< 0.5 частей на миллион	< 0.1 частей на миллион
Th	20-30 частей на миллион	< 5 частей на миллион
U_3O_8	2 частей на миллион	1 частей на миллион
Malvern: d 50	0-4 см	10-15 мкм
Влага	< 10 %	Фильтрация под вакуумом: 20-25 %
		При P = 6 бар: < 10 %
Степень белизны: L^*a^*b	94.8; -0.190; 2.72	95.6; -0.008; 1.35
Коэффициент отражения, 457 нм (Tappi)	84.6	87.7

(1) = общий P_2O_5 (растворимый + не обработанный)

Как можно видеть из этой Таблицы, содержание P_2O_5 (вещества, которое влияет на время схватывания цемента и гипса) в выщелоченном гипсе, по меньшей мере, в 10 раз меньше, а содержание Na_2O (который создает выцветы на поверхности гипса) ниже предельного значения (500 частей на миллион), установленного при получении гипсового картона. Более того, удаляется весь мышьяк (As), остаточное содержание U_3O_8 практически равно 1/2 и содержание тория значительно уменьшается (в 10 раз). Далее,

размер частиц гораздо меньше, что является преимуществом, сульфат кальция выигрывает в степени белизны, выигрыш составляет 0.8 по шкале "L" и 3.1 по шкале белизны Тарри. Фильтрация, осуществляемое под давлением, позволяет поддерживать содержание остаточной воды ниже 10%.

Сернокислый раствор согласно данному изобретению также анализировали на содержание в нем редкоземельных элементов. В Таблице 2 показаны результаты типичного анализа после двух последовательных воздействий и промывки противотоком с помощью 13% серной кислоты созревшего и нейтрализованного ранее негашеной известью сульфата кальция. Анализы лантанидов, результаты которых показаны в Таблице 2, выполнялись методом ICP-AES (индуктивно связанной плазменно-атомной эмиссионной спектроскопии).

Таблица 2

Типичный анализ конечного раствора		
Элемент	Концентрация (частей на миллион)	Распределение (%)
Ce	1380	44.01
Dy	24.8	0.79
Er	8.45	.027
Eu	19.2	0.61
Gd	55.3	1.76
Ho	4.34	0.14
La	792	25.26
Lu	0.34	0.01
Nd	503	16.04
Pr	127	4.05
Sc	0.655	0.02
Sm	90.9	2.90
Tb	12.4	0.40
Tm	0.775	0.02
Y	113	3.60
Yb	3.31	0.11
Лантаниды	3135	100

Следовательно, способ согласно данному изобретению обеспечивает чрезвычайно высокий выход редкоземельных элементов или лантанидов при экстракции.

Экстракционный выход определяли для каждого элемента и общий выход, начиная от содержания лантанидов в гипсе (зеленом гипсе) до и после сернистого выщелачивания, и умножали на 100.

Экстракция редкоземельных элементов проводилась путем выщелачивания с помощью серной кислоты в условиях, описанных выше. Полученные величины выходов приведены в Таблице 3.

Таблица 3

Элемент	Сухой гипс 250 ° С (частей на миллион)	Сухой остаток на фильтре 250 ° С (частей на миллион)	Выход при выщелачивании (%)
Ce	2310	313	86.5
Dy	45.5	4.84	89.4
Er	15.7	2.13	86.4
Eu	34.9	4.61	86.8
Gd	98.7	12.3	87.5
Ho	7.37	0.572	92.2
La	1450	276	81.0
Lu	0.568	0.0666	88.3
Nd	899	121	86.5
Pr	235	35.6	84.9
Sc	1.21	0.249	79.4
Sm	163	24	85.3
Tb	7.45	1.0	86.6
Tm	1.36	0.10	92.6
Y	180	19	89.4
Yb	5.6	0.609	89.1
Лантаниды	5455	815	85.1

Ниже приводятся подробные и сравнительные примеры по изобретению.

Пример 1 - Определение лантанидов в кальциевой матрице плазменным методом

а) Приготовление образца и анализ методом индуктивно спаренной плазменно-атомной эмиссионной спектроскопии в потоке аргона (ICP-AES)

Этот метод использовали для фосфатов кальция, гипса и других кальциевых матриц (например, серной кислоты, которая была использована для растворения гипса), он позволяет определить следующие элементы: Ce, Dy, Er, Eu, Gd, Ho, La, Lu, Nd, Pr, Sc, Sm, Tb, Tm, Y, Yb.

б) Приготовление образцов

Образцы готовили с применением следующих протоколов

Фосфат кальция: взвешивали 1 г и помещали его в сосуд из тефлона объемом 250 мл. Погружали образец в наночистую воду. Добавляли 25 мл HCl, 10 мл HNO₃, 2 мл HClO₄, 15 мл HF. Отводили жидкость. Давали слегка охладиться. Добавляли к продукту небольшое количество наночистой воды и несколько капель H₂O₂. Добавляли 15 мл HCl, 5 мл HNO₃, 2 мл HClO₄, 15 мл HF. Снова осушали. Охлаждали. Добавляли к продукту небольшое количество наночистой воды и несколько капель H₂O₂. Добавляли 5 мл HCl, 5 мл HNO₃, 40 мл наночистой воды. Закрывали сосуд предметным стеклом и кипятили до получения прозрачного раствора (± 30 мин).

Удаляли сосуд с нагревательной плиты и удаляли предметное стекло, промывали его струей наночистой воды. Давали охладиться и перемещали раствор в мерную колбу

объемом 100 мл. Добавляли до нужного объема наночистую воду. Перемешивали и отфильтровывали через фильтр MN 640 м.

Гипс: образец весом 1 г (высушенный при температуре 250°C) помещали в мерную колбу объемом 100 мл. Добавляли 30 мл наночистой воды, 10 мл HNO_3 и кипятили смесь до полного растворения образца. Затем охлаждали мерную колбу. Добавляли до нужного объема наночистую воду, перемешивали и отфильтровывали через фильтр MN 640 м.

Разбавленная серная кислота: образец весом 10 г помещали в мерную колбу объемом 100 мл. Добавляли 30 мл наночистой воды, 5 мл HCl , 5 мл HNO_3 и доводили до кипения. Затем охлаждали мерную колбу. Добавляли до нужного объема наночистую воду, перемешивали и отфильтровывали через фильтр MN 640 м.

в) Анализ методом индуктивно спаренной плазменно-атомной эмиссионной спектроскопии в потоке аргона (ICP-AES)

В устройстве типа JOBIN_YVON JY238 ULTRACE использовали коммерческий небулайзер Meinhard TR 50 C1 с циклонной камерой.

г) Приготовление стандартных растворов

Раствор лантанидов А (промежуточный раствор): состав 10 частей на миллион Ho , Lu , Sc , Tb , Tm ; 20 частей на миллион Dy , Er , Eu , Yb ; 5% HNO_3 .

В мерную колбу объемом 500 мл добавляли:

5 мл растворов Ho , Lu , Sc , Tb , Tm с концентрацией 1 г/л,

10 мл растворов Dy , Er , Eu , Yb с концентрацией 1 г/л,

25 мл азотной кислоты.

Полученный раствор доводили до нужного объема с помощью наночистой воды и перемешивали.

Лантаноиды в матрице Са В (белая)

Помещали 1.9362 г CaCO_3 , 10 мл HCl и 10 мл HNO_3 в мерную колбу объемом 200 мл.

Доводили до нужного объема с помощью наночистой воды и перемешивали.

Лантаноиды в матрице Са Н и QC

Состав: 50 частей на миллион Ce , La ; 20 частей на миллион Nd ; 5 частей на миллион Gd , Pr , Sm , Y ; 2 части на миллион Dy , Er , Eu , Yb ; 1 часть на миллион Ho , Lu , Sc , Tb , Tm ; 0.9681% CaCO_3 ; 2.5% HNO_3 ; 2.5% HCl .

В мерную колбу объемом 1 л добавляли:

50 мл растворов Ce , La с концентрацией 1 г/л,

20 мл Nd с концентрацией 1 г/л,

5 мл Gd , Pr , Sm , Y с концентрацией 1 г/л,

100 мл промежуточного раствора А,

9.681 г сверхчистого CaCO_3 ,

25 мл HCl и 25 мл HNO_3 .

Доводили до нужного объема с помощью наночистой воды и перемешивали.

Стандартный раствор использовали также как контрольный раствор.

д) Достоверность результатов

С целью проверки правильности осуществления небулизации образцов и стабилизации системы контрольный раствор включали по меньшей мере один раз в серию образцов. Статистический анализ величин, полученных с применением контрольного стандартного раствора, позволяет определить предупредительный уровень и критический уровень. Эти уровни могут меняться из-за технических модификаций. Текущие величины этих

уровней интегрировали в систему анализа. Превышение предупредительного уровня не снижает достоверность результатов, но требует мониторинга прибора. Образцы нужно анализировать после корректировки и перекалибровки прибора.

Пример 2. Экстракция редкоземельных элементов из гипса согласно изобретению

В сосуде объемом 10 л при комнатной температуре диспергировали в 5 л 13% серной кислоты 2330 г зеленого гипса (созревшего и предварительно нейтрализованного негашеной известью) в течение 10 мин при помощи мешалки, вращающейся со скоростью 6000 об/мин с целью измельчения агломератов, образовавшихся во время созревания. В конце измельчения температура суспензии достигла 35-40°C. Затем суспензию нагрели до 60°C и перемешивали в течение 3 ч при помощи мешалки, вращающейся со скоростью 1000 об/мин. Затем суспензию отфильтровывали через воронку Бюхнера диаметром 5 дм², снабженную фильтрующим материалом MN85/90. Остаток на фильтре промывали 3×2.4 л воды при температуре 40°C и затем сушили при температуре 50°C.

Результаты определения лантанидов в остатке на фильтре и в различных фильтратах приведены в Таблицах 2 и 3. Выход после экстракции был равен 85.1%.

Пример 3. Экстракция редкоземельных элементов из гипса по изобретению

В сосуде объемом 10 л диспергировали в 5 л 17% серной кислоты 2330 г зеленого гипса (созревшего и предварительно нейтрализованного негашеной известью) в тех же условиях, что и в Примере 2.

Пример 4. Экстракция редкоземельных элементов из гипса согласно изобретению

В сосуде объемом 10 л диспергировали в 5 л 8% серной кислоты 2330 г медленно созревшего дигидрата гипса (то есть содержание твердых веществ равно 30%), диспергирование проводили в течение 10 мин при комнатной температуре при помощи мешалки, вращающейся со скоростью 6000 об/мин (отношение H₂SO₄/CaSO₄·2H₂O составило 0.19). Остальные стадии воздействия осуществляли в тех же условиях, что и в Примере 2 (контроль) за исключением того, что температура выщелачивания была равна 40°C вместо 60°C. Выход после экстракции составил 79.2%.

Пример 5. Определение лантанидов в различных фосфатных породах

Результаты определения содержания лантанидов в различных фосфатных породах приведены в Таблице 4.

Таблица 4

Порода	Лантаниды (частей на миллион)
Вулканическая порода (Kola)	7984
Вулканическая порода (Phalborwa)	8090
Фосфаты Florida	3000
Марокканские фосфаты	2000

Пример 6. Экстракция редкоземельных элементов из гипса

В сосуде объемом 10 л при комнатной температуре диспергировали в 5 л 13% серной кислоты 2330 г зеленого гипса (созревшего и предварительно нейтрализованного негашеной известью) в течение 10 мин при помощи мешалки, вращающейся со скоростью 6000 об/мин с целью измельчения агломератов, образовавшихся во время созревания. В конце измельчения температура суспензии достигла 35-40°C из-за трения, возникшего во время осуществления этой стадии. Затем суспензии дали охладиться и ее перемешивали в течение 3 ч при помощи мешалки, вращающейся со скоростью 1000 об/мин. Затем суспензию отфильтровывали через воронку Бюхнера диаметром 5 дм²,

снабженную фильтрующим материалом MN85/90. Осадок на фильтре промывали 3×2.4 л воды при температуре 40°C и затем сушили при температуре 50°C.

Содержание некоторых лантанидов в остатке на фильтре и в различных фильтратах приведено в Таблице 5, выход после выщелачивания был равен более 80%.

Таблица 5

Гипс, обработанный известью, исключая гемигидрат			
	До выщелачивания	После выщелачивания	Выход
	с/сек 250 ° С		%
	частей на миллион	частей на миллион	
Ce	2310	347	84.98
Gd	98.6	12.6	87.22
La	1450	309	78.69
Nd	899	144	83.98
Pr	235	35.8	84.77
Sm	163	24.2	85.15
Y	180	21.5	88.06
Всего	5336	894	83.24

Пример 7. Экстракция редкоземельных элементов из гипса

В сосуде объемом 10 л при комнатной температуре в течение 10 мин диспергировали в 5 л 13% серной кислоты 2330 г созревшего гипса при помощи мешалки, вращающейся со скоростью 6000 об/мин с целью измельчения агломератов, образовавшихся во время созревания. В конце измельчения температура суспензии достигла 35-40°C из-за трения, возникшего во время осуществления этой стадии. Затем суспензии дали охладиться и ее перемешивали в течение 3 ч при помощи мешалки, вращающейся со скоростью 1000 об/мин. Затем суспензию отфильтровывали через воронку Бюхнера диаметром 5 дм², снабженную фильтрующим материалом MN85/90. Осадок на фильтре промывали 3×2.4 л воды при температуре 40°C и затем сушили при температуре 50°C.

Содержание некоторых лантанидов в остатке на фильтре и в различных фильтратах приведено в Таблице 6.

Таблица 6

	До выщелачивания	После выщелачивания	Выход
	с/сек 250 ° C		%
	частей на миллион	частей на миллион	
Ce	2310	1660	28.14
Gd	104	57.9	44.33
La	1550	1230	20.65
Nd	841	557	33.77
Pr	237	147	37.97
Sm	155	96.8	37.55
Y	169	82.9	50.95
Всего	5366	3832	28.59

Пример 8. Экстракция редкоземельных элементов из гипса, не обработанного известью согласно данному изобретению

В сосуде объемом 10 л при комнатной температуре в течение 10 мин диспергировали в 5 л 8% серной кислоты 2330 г созревшего гипса при помощи мешалки, вращающейся со скоростью 6000 об/мин с целью измельчения агломератов, образовавшихся во время созревания. В конце измельчения температура суспензии достигла 35-40°C из-за трения, возникшего во время осуществления этой стадии. Затем суспензии дали охладиться и ее перемешивали в течение 3 ч при помощи мешалки, вращающейся со скоростью 1000 об/мин. Затем суспензию отфильтровывали через воронку Бюхнера диаметром 5 дм², снабженную фильтрующим материалом MN85/90. Осадок на фильтре промывали 3×2.4 л воды при температуре 40°C и затем сушили при температуре 50°C.

Содержание некоторых лантанидов в остатке на фильтре и в различных фильтратах приведено в Таблице 7.

Таблица 7

	Гипс, не обработанный известью, исключая гемигидрат		
	До выщелачивания	После выщелачивания	Выход после выщелачивания
	с/сек 250 ° C		%
	частей на миллион	частей на миллион	
Ce	2310	1750	24.24
Gd	98.6	40.9	58.52
La	1450	1090	24.83
Nd	899	610	32.15
Pr	235	160	31.91
Sm	163	93.3	42.76
Y	180	104	42.22
Всего	5336	3848	28.97

Сравнительный пример 1. Экстракция редкоземельных элементов из фосфогипса,

не подвергнувшегося созреванию в кипах 2330 г дигидрата гипса, полученного путем осуществления так называемого "дигидратного" способа, то есть продукта, взятого непосредственно из суспензии фосфатной породы и серной кислоты после фильтрации, подвергали обработке в тех же условиях, которые описаны в Примере 2.

5 Выход после экстракции составил 14%.

Сравнительный пример 2. Экстракция редкоземельных элементов из созревшего фосфогипса, содержащего 50% твердых веществ

В сосуде объемом 10 л в 5 л 8% серной кислоты диспергировали 5261 г зеленого гипса (созревшего и предварительно нейтрализованного негашеной известью)
10 (содержание твердых веществ составило 50%, отношение $H_2SO_4/CaSO_4 \cdot 2H_2O = 0.08$) в тех же условиях, которые описаны в Примере 2. Выход после экстракции был равен 59.4%.

Следует отметить, что данное изобретение никоим образом не ограничивается вариантами, описанными выше, очевидно, что можно осуществить его модификации,
15 не выходя за рамки данного изобретения, не выходя за рамки изобретения, объем которого определяется формулой изобретения.

Редкоземельные элементы, содержащиеся в растворах, полученных согласно данному изобретению, могут быть экстрагированы обычными методами, такими как, например:

- путем экстракции растворителями в сульфатной среде (NPPA) или в среде азотной
20 кислоты (TBP/D2EHPA) (см. Journal of Alloys and Compounds, 8 October 1993, pages 147-150 - A. Jarosinski, J., J. Kowalczyk, Cz. Mazanek, or Journal of Rare Earths, Volume 26, August 2008, pages 544-551, M. Mahmoud GHADA, T. El Hazek NABIL, M. Farag AHMAD, M. El Hussaini OMNEYA),

- путем осаждения в виде двойных сульфатных солей при добавлении Na_2SO_4 или
25 K_2SO_4 (см. Minerals Engineering 23 (2010) 536-540, Renata D. Abreu, Carlos A. Morais, or Journal of Solid State Chemistry 22, 419-422 (1977) P.A. Degtiarev, A.N. Pokrovskil, L.M. Kovba and F.M. Korytnaia),

- путем осаждения в виде оксалатов при добавлении щавелевой кислоты (см. J. Chem.,
30 Tech. Biotechnol. 1985, 35A, 5-14, Fathi Nabashi or CN 101979366 or JP 1183415).

Возможны другие методы экстракции, такие как осаждение в виде растворимых фторсодержащих соединений при добавлении HF, экстракция при помощи ионообменных смол, которые загружаются (или не загружаются) вместе с растворителями типа EDTA, фракционная кристаллизация, осаждение путем окисления в случае Ce или Eu,
35 селективное осаждение пирофосфатом натрия или фтористоводородной кислотой или селективная экстракция растворителями с регулированием величины pH.

Формула изобретения

1. Способ обработки сульфата кальция, содержащего редкоземельные элементы, включающий стадии:

40 - выщелачивания при помощи серной кислоты дигидрата сульфата кальция, содержащего указанные редкоземельные элементы, для получения суспензии, состоящей из твердой фазы, содержащей указанный дигидрат сульфата кальция, и жидкой фазы, содержащей указанные редкоземельные элементы в растворе,

45 - разделения указанной твердой фазы, состоящей из указанного дигидрата сульфата кальция и указанной жидкой фазы в виде раствора, содержащего указанные редкоземельные элементы и серную кислоту,

характеризующийся тем, что серная кислота для выщелачивания представляет собой раствор серной кислоты, имеющий концентрацию от 2 до 25% по весу в расчёте на

общий вес раствора, выщелачивание осуществляют при перемешивании в течение заданного периода времени в пределах от 0,5 до 4 ч, указанный способ до указанной стадии выщелачивания включает также стадию созревания гемигидрата сульфата кальция, содержащего указанные редкоземельные элементы, с кристаллизацией для получения дигидрата сульфата кальция при абсорбции остаточной воды и/или остаточной влаги, отношение серная кислота/созревший сульфат кальция на стадии выщелачивания составляет от 0,1 до 2,25, и указанной стадии выщелачивания предшествует стадия измельчения кристаллов дигидрата сульфата кальция, образовавшихся во время созревания, в течение периода времени в пределах от 5 до 20 мин.

2. Способ по п. 1, где указанная серная кислота представляет собой раствор серной кислоты, имеющий концентрацию от 2 до 20%, более предпочтительно от 5 до 18% и наиболее предпочтительно от 7 до 12% или даже от 8 до 10% по весу в расчете на общий вес раствора.

3. Способ по п. 1 или 2, где до указанной стадии созревания указанный гемигидрат сульфата кальция, содержащий указанные редкоземельные элементы, подвергается нейтрализации при помощи основного агента.

4. Способ по любому из пп. 1, 2, где указанную стадию выщелачивания осуществляют при перемешивании в течение заданного периода времени в пределах от 1 до 2 ч.

5. Способ по любому из пп. 1, 2, где указанную стадию измельчения кристаллов дигидрата сульфата кальция, образовавшихся во время созревания, осуществляют при комнатной температуре.

6. Способ по любому из пп. 1, 2, где температура на стадии выщелачивания равна от 10 до 70°C и предпочтительно равна комнатной температуре, а именно, от 20 до 30°C.

7. Способ по любому из пп. 1, 2, где отношение серная кислота/созревший сульфат кальция на стадии выщелачивания составляет от 0,15 до 0,35.

8. Способ по любому из пп. 1, 2, включающий также стадию промывки указанной твердой фазы, полученной при указанном разделении, водой и необязательно последующую стадию сушки указанной твердой фазы.

9. Способ по любому из пп. 1, 2, где указанный раствор, содержащий указанные редкоземельные элементы и серную кислоту, рециркулирует на указанной стадии выщелачивания заданное число раз в пределах от 2 до 8.

10. Сернокислый раствор, содержащий редкоземельные элементы, полученный способом по любому из пп. 1-9.

11. Сернокислый раствор по п. 10, где концентрация серной кислоты находится в пределах от 2 до 25%, предпочтительно от 2 до 20%, более предпочтительно от 5 до 18% и наиболее предпочтительно от 7 до 12% или даже от 8 до 10% по весу в расчете на общий вес раствора.

12. Сернокислый раствор по п. 10 или 11, где концентрация редкоземельных элементов на 20% ниже по сравнению с исходным общим содержанием редкоземельных элементов, содержащихся в сульфате кальция.