

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **036195**(13) **B1**(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(45) Дата публикации и выдачи патента
2020.10.13

(51) Int. Cl. **C01F 17/00** (2006.01)

(21) Номер заявки
201790079

(22) Дата подачи заявки
2015.08.14

(54) СПОСОБ ЭКСТРАКЦИИ И ВЫДЕЛЕНИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

(31) **62/037,714**

(56) WO-A1-2014066668
WO-A1-2012149642
JP-A-2013185187
US-A1-20040042945
US-B2-7517384
US-A-5332558

(32) **2014.08.15**

(33) **US**

(43) **2017.07.31**

(86) **PCT/US2015/045423**

(87) **WO 2016/025928 2016.02.18**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
**РЭА ЁРЗ СОЛТС СЕПАРЕЙШН ЭНД
РЕФАЙНИНГ, ЛЛС (US)**

(72) Изобретатель:
Брюэр Джозеф (US)

(74) Представитель:
Нилова М.И. (RU)

(57) Изобретение относится к способу экстракции и выделения редкоземельных элементов из руды, содержащей редкоземельные элементы, включающему следующие стадии: обеспечение руды, содержащей редкоземельные элементы; измельчение руды, содержащей редкоземельные элементы, с получением порошкообразной руды; выщелачивание порошкообразной руды по меньшей мере одной минеральной кислотой с получением выщелачивающего раствора, содержащего редкоземельные элементы и твердый материал; выделение твердого материала из выщелачивающего раствора с получением водного концентрата редкоземельных элементов; осаждение водного концентрата редкоземельных элементов с селективным удалением редкоземельных элементов из выщелачивающего раствора и получением осадка одного или более нерастворимых редкоземельных соединений; нагревание осадка редкоземельных соединений на воздухе с получением оксидов редкоземельных элементов; смешивание и нагревание указанных оксидов с солью аммония с получением безводных солей редкоземельных элементов; получение смеси безводных солей редкоземельных элементов в водном растворе и выделение редкоземельных элементов из водного раствора посредством процесса электролитического выделения с использованием расходного анода, представляющего собой алюминий.

036195 B1

036195 B1

Родственные заявки

Настоящая заявка испрашивает приоритет на основании предварительной патентной заявки США № 62/037714, поданной 15 августа 2014 г.

Уровень техники

Область техники

Настоящее изобретение относится, в общем, к извлечению, экстракции и/или выделению редкоземельных элементов (РЗЭ) и, в частности, к способу и устройству для экстракции и выделения редкоземельных элементов из содержащих редкоземельные элементы материалов (например, руды, хвостов или продукта регенерации).

Описание уровня техники

Редкоземельные элементы включают, главным образом, ряд лантанидов Периодической таблицы элементов, но данный термин может также означать скандий и иттрий. Типичные редкоземельные элементы включают лантан (La), церий (Ce), празеодим (Pr), неодим (Nd), самарий (Sm), европий (Eu), гадолиний (Gd), тербий (Tb), диспрозий (Dy), гольмий (Ho), эрбий (Er), тулий (Tm), иттербий (Yb), лютеций (Lu), скандий (Sc) и иттрий (Y). Редкоземельные элементы могут включать легкие редкоземельные элементы, средние редкоземельные элементы и/или тяжелые редкоземельные элементы. Типичные легкие редкоземельные элементы включают La, Ce, Pr, Nd и Pm. Типичные средние редкоземельные элементы включают Sm, Eu и Gd. Типичные тяжелые редкоземельные элементы включают Sc, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu и Y.

Редкоземельные элементы, которые извлекают из руды/хвостов, могут иметь ряд применений. Например, некоторые из этих руд/хвостов содержат Y, тяжелый редкоземельный элемент, который можно использовать в компактных люминесцентных лампах. Руды/хвосты могут также содержать Nd, легкий редкоземельный элемент, который можно использовать в электродвигателях с постоянными магнитами в гибридных транспортных средствах, ветровых турбинах и дисковых компьютерах. Другие приложения редкоземельных элементов могут включать, например, использование в аэрокосмических компонентах, стекло с высоким показателем преломления, кремни для зажигалок, батареи, катализаторы, полировальные составы, лазеры, рентгеновские аппараты и конденсаторы. Компоненты, содержащие редкоземельные элементы, используемые в этих выше упомянутых приложениях, можно также перерабатывать, извлекая из них редкоземельные элементы.

Для экстракции редкоземельных элементов предложен ряд различных способов и устройств. Некоторые из способов, используемых в настоящее время, не позволяют удалять примесные фракции из концентрата редкоземельных элементов, получаемого в процессе экстракции и электролитического осаждения.

С учетом изложенного выше существует потребность в улучшенном способе и устройстве для экстракции и выделения редкоземельных элементов из содержащих редкоземельные элементы руд и хвостов.

Сущность изобретения

Чтобы сократить до минимума ограничения, найденные в предшествующем уровне техники, а также сократить до минимума другие ограничения, которые станут очевидными при чтении настоящего описания, согласно предпочтительному варианту реализации настоящего изобретения предложен способ экстракции и выделения редкоземельных элементов.

Настоящий вариант реализации раскрывает способ экстракции и выделения редкоземельных элементов из руды, содержащей редкоземельные элементы, включающий следующие стадии:

- обеспечение руды, содержащей редкоземельные элементы;
- измельчение руды, содержащей редкоземельные элементы, с получением порошкообразной руды;
- выщелачивание порошкообразной руды по меньшей мере одной минеральной кислотой с получением выщелачивающего раствора, содержащего редкоземельные элементы и твердый материал;
- выделение твердого материала из выщелачивающего раствора с получением водного концентрата редкоземельных элементов;
- осаждение водного концентрата редкоземельных элементов с селективным удалением редкоземельных элементов из выщелачивающего раствора и получением осадка одного или более нерастворимых редкоземельных соединений;
- нагревание осадка редкоземельных соединений на воздухе с получением оксидов редкоземельных элементов;
- смешивание и нагревание указанных оксидов с солью аммония с получением безводных солей редкоземельных элементов;
- получение смеси безводных солей редкоземельных элементов в водном растворе и
- выделение редкоземельных элементов из водного раствора посредством процесса электролитического выделения с использованием расходного анода, представляющего собой алюминий.

В одном из вариантов осуществления настоящего изобретения стадию осаждения водного концентрата редкоземельных элементов осуществляют путем титрования оксидом магния до pH, равного 7.

В еще одном из вариантов осуществления настоящего изобретения стадию осаждения водного кон-

концентрата редкоземельных элементов осуществляют путем титрования оксидом магния до pH, равного 7, с получением гидроксидов редкоземельных элементов.

В еще одном из вариантов осуществления настоящего изобретения стадию осаждения водного концентрата редкоземельных элементов осуществляют путем титрования карбонатом магния до pH, равного 7, с получением концентрата карбонатов редкоземельных элементов.

В еще одном из вариантов осуществления настоящего изобретения описан способ экстракции редкоземельных элементов из руды, содержащей редкоземельные элементы, включающий следующие стадии:

- измельчение руды, содержащей редкоземельные элементы, с получением порошкообразной руды;
- выщелачивание порошкообразной руды по меньшей мере одной минеральной кислотой с получением выщелачивающего раствора, содержащего по меньшей мере один редкоземельный элемент и твердый материал;
- выделение твердого материала из выщелачивающего раствора;
- добавление щавелевой кислоты в выщелачивающий раствор с осаждением концентрата оксалатов редкоземельных элементов;
- нагревание концентрата оксалатов редкоземельных элементов на воздухе с получением оксидов редкоземельных элементов;
- смешивание указанных оксидов с солью аммония и нагревание на воздухе с получением безводных солей редкоземельных элементов;
- получение смеси безводных солей редкоземельных элементов в водном растворе и
- выделение редкоземельных элементов из водного раствора посредством процесса электролитического выделения с использованием расходуемого анода, представляющего собой алюминий.

В еще одном из вариантов осуществления настоящего изобретения минеральная кислота присутствует в такой концентрации, что значение pH составляет менее чем 1.

В еще одном из вариантов осуществления настоящего изобретения минеральная кислота выбрана из группы минеральных кислот, включающей HCl, HNO₃ и H₂SO₄.

В еще одном из вариантов осуществления настоящего изобретения перед стадией добавления щавелевой кислоты дополнительно проводят стадию удаления ионов по меньшей мере одного металла, выбранного из группы, включающей ионы алюминия, ионы цинка, ионы меди, ионы никеля, ионы титана и/или ионы железа, из выщелачивающего раствора.

В еще одном из вариантов осуществления настоящего изобретения стадия удаления ионов по меньшей мере одного металла из выщелачивающего раствора дополнительно включает титрование оксидом магния (MgO) до pH, равного 14.

В еще одном из вариантов осуществления настоящего изобретения описан способ экстракции редкоземельных элементов из рудного материала, содержащего редкоземельные элементы, включающий следующие стадии:

- выщелачивание рудного материала раствором минеральной кислоты, где раствор минеральной кислоты содержит оксалатное соединение, выбранное из группы, состоящей из щавелевой кислоты и оксалата аммония;
- перемешивание раствора минеральной кислоты с получением выщелачивающего раствора минеральной кислоты, содержащего редкоземельные элементы и обедненный рудный материал;
- отделение обедненного рудного материала от выщелачивающего раствора минеральной кислоты;
- титрование выщелачивающего раствора основанием, таким как оксид магния, с получением концентрата оксалатов редкоземельных элементов и удалением ионов по меньшей мере одного металла, выбранного из группы, включающей по меньшей мере один ион алюминия, по меньшей мере один ион цинка, по меньшей мере один ион меди, по меньшей мере один ион никеля, по меньшей мере один ион титана и/или по меньшей мере один ион железа, из концентрата оксалатов редкоземельных элементов;
- добавление щавелевой кислоты с осаждением концентрата оксалатов редкоземельных элементов;
- нагревание концентрата оксалатов редкоземельных элементов на воздухе с получением оксидов редкоземельных элементов;
- смешивание указанных оксидов с солью аммония и нагревание с получением безводных солей редкоземельных элементов;
- получение смеси безводных солей редкоземельных элементов в водном растворе и
- выделение редкоземельных элементов из водного раствора посредством процесса электролитического выделения с использованием расходуемого анода, представляющего собой алюминий.

В еще одном из вариантов осуществления настоящего изобретения оксалатное соединение представляет собой оксалат аммония.

Твердый материал отделяют от содержащего жидкую и твердую фазы остатка и получают жидкий раствор, содержащий выщелоченные ионы редкоземельных элементов. Твердый материал удаляют в качестве отходов или используют для выделения железа (Fe) или других материалов любым желательным способом. Жидкий раствор, содержащий выщелоченные ионы редкоземельных элементов, обрабатывают, извлекая редкоземельные элементы.

Ионы по меньшей мере одного металла (например, железа) осаждают из выщелачивающего раствора, осуществляя титрование выщелачивающего раствора оксидом магния (MgO) и устанавливая pH выщелачивающего раствора от приблизительно 1 до приблизительно 4. Жидкий концентрат редкоземельных элементов затем обрабатывают, добавляя щавелевую кислоту для осаждения концентрата оксалатов редкоземельных элементов или осуществляя титрование до pH, равного 7, оксидом или карбонатом магния с получением концентрата гидроксидов или карбонатов редкоземельных элементов.

Концентрат редкоземельных элементов осаждают из выщелачивающего редкоземельные элементы раствора в форме одного или нескольких нерастворимых соединений редкоземельных элементов. Например, руды или хвосты, содержащие редкоземельные элементы, такие как монацит, добавляют по меньшей мере в одну минеральную кислоту, такую как азотная кислота. Руду или хвосты и кислоту перемешивают и нагревают для растворения содержащих редкоземельные элементы материалов из руды или хвостов. Выщелачивающий раствор, обогащенный редкоземельными элементами, отделяют от твердых хвостов или руд, обедненных редкоземельными элементами. Выщелачивающий раствор затем титруют MgO для осаждения нерастворимого соединения переходного металла, такого как фосфат железа или гидроксид железа. Затем соответствующее количество оксалатного соединения, такого как щавелевая кислота или оксалат аммония, можно добавлять для осаждения концентрата оксалатов редкоземельных элементов, или раствор можно титровать до pH 7 оксидом магния или карбонатом магния для осаждения концентрата гидроксидов или карбонатов редкоземельных элементов.

В другом варианте реализации редкоземельную руду, такую как ионная глина, добавляют по меньшей мере в один раствор минеральной кислоты, содержащий оксалатное соединение, такое как оксалат аммония. Раствор перемешивают, и обедненную редкоземельными элементами ионную глину отделяют от обогащенного редкоземельными элементами раствора. Обогащенный редкоземельными элементами раствор затем титруют оксидом магния или другим основанием, получая концентрат оксалатов редкоземельных элементов, который может содержать другой металл, отличный от редкоземельных элементов, в высокой концентрации.

Из осажженного концентрата редкоземельных элементов получают оксалаты редкоземельных элементов, которые затем нагревают на воздухе (прокаливают) по меньшей мере при $350^{\circ}C$, получая концентрат оксидов редкоземельных элементов. Например, после осаждения ионов по меньшей мере одного металла редкоземельные элементы можно выделять в нерастворимом состоянии из раствора, и они могут присутствовать в виде иона соответствующего гидроксида, или соли, или гидратов.

После осаждения концентрата редкоземельных элементов нитрат магния ($Mg(NO_3)_2$) удаляют из раствора, выпаривая водный компонент. Нитрат магния ($Mg(NO_3)_2$) затем термически разлагают, повышая температуру соли, и получают оксид магния (MgO) и газообразные оксиды азота (NO_x). Оксиды азота (NO_x) затем барботируют через воду, регенерируя азотную кислоту (HNO_3). Соединения азота удаляют, оставляя оксид магния (MgO). Регенерированную азотную кислоту возвращают на стадию выщелачивания для последующего использования.

Концентрат оксидов редкоземельных элементов смешивают с солью аммония, например хлоридом аммония, бромидом аммония или йодидом аммония, при соотношении, составляющем от 1:0,5 до 1:10, причем оптимальное соотношение составляет от 1:2 до 1:4. Смесь нагревают при температуре от $200^{\circ}C$ до $250^{\circ}C$ в потоке сухого воздуха или азота до тех пор, пока не прекращается видимое изменение цвета материала. Предпочтительно температура составляет приблизительно $200^{\circ}C$. Температуру затем повышают до уровня от $250^{\circ}C$ до $350^{\circ}C$ в сухом воздухе или азоте, продолжая перемешивание до тех пор, пока не происходит полная сублимация избытка соли аммония. Получаемый в результате материал представляет собой смесь безводных солей редкоземельных элементов. Безводные соли редкоземельных элементов используют в полученном виде в водном растворе для процессов разделения. Нерастворимые материалы от превращения, как правило, представляют собой примесные переходные металлы в концентрате редкоземельных элементов.

Редкоземельные элементы выделяют из водного раствора посредством процесса электролитического выделения с использованием расходного электрода. При использовании в настоящем документе термин "процесс электролитического выделения" означает электроосаждение металлов из растворов, содержащих металлы, на пластину или проволочную сетку, и в результате этого обеспечивают очистку металла. Потенциал прикладывают между катодом и расходным электродом. Предпочтительно катод представляет собой относительно инертный металл, такой как сталь или молибден. Предпочтительно расходный электрод представляет собой алюминий. Потенциал затем изменяют до повышенных потенциалов, обеспечивая последовательное осаждение редкоземельных элементов. Используемый потенциал электролитической ячейки можно изменять до более чем 1,0 В, и, например, типичный интервал составляет от 0,1 до 0,7 В. Электроосаждение начинают приблизительно при 0,2 В, производя материал, в котором преобладают скандий и тяжелые редкоземельные элементы. Температуру может также изменять от 1 до $35^{\circ}C$, чтобы способствовать процессам выделения. Процесс электролитического выделения можно осуществлять в конфигурациях с любым числом ячеек, включая единственную ячейку без соединений или ячейку с одним или несколькими жидкостными соединениями, такими как солевой мостик или мембрана.

Например, ячейка с множеством соединений представляет собой ячейку, в которой анод и катоды

чередуются, и их разделяет анионная мембрана. Анодные полуэлементы с алюминиевыми пластинами определены как алюминиевые ячейки, которые содержат водный раствор хлорида натрия, концентрация которого составляет от нулевой до насыщенной, или такой же раствор хлорида натрия и хлорида алюминия, концентрация которого составляет от 0,001 до 1 М. Катодные полуэлементы с пластинами из инертного металла содержат водный раствор соли редкоземельного элемента. Предпочтительно инертный металл в пластинах представляет собой сталь или молибден. Мембраны препятствуют миграции катионов и воды между ячейками, содержащими редкоземельные элементы и алюминий. Однако мембрана допускает движение анионов, таких как хлорид, бромид, йодид или нитрат, и ионов водорода.

Процессу электролитического осаждения редкоземельных элементов способствует окисление алюминиевых пластин в водном растворе хлорида натрия. Когда в алюминиевой ячейке образуются ионы алюминия, которые диссоциируют в растворе, редкоземельный элемент восстанавливается и осаждается в ячейке соответствующего редкоземельного элемента. Когда редкоземельный элемент осаждается, анионы диффундируют через мембрану и образуют комплексы с ионами алюминия в алюминиевой ячейке, сохраняя соответствующий баланс заряда. Электроосажденный материал самопроизвольно окисляется, а затем его удаляют с электрода и перерабатывают, получая концентрат оксидов редкоземельных элементов, который вводят в процесс превращения в соль.

Электроосажденный материал подвергают термической обработке с солью аммония между циклами. Раствор, содержащий оставшиеся ионы редкоземельных элементов от циклов, вводят обратно в главный питающий поток, обедненный ионами тяжелых редкоземельных элементов, или поток очистки для второго отделяемого редкоземельного элемента в зависимости от состава раствора. Обедненный тяжелыми редкоземельными элементами раствор после исходного электроосаждения затем направляют во вторую ячейку для выделения следующего в ряду редкоземельного элемента. Процесс выделения и очистки продолжают для каждого из 16 рассматриваемых редкоземельных элементов, включая, например, лантан (La), церий (Ce), празеодим (Pr), неодим (Nd), самарий (Sm), европий (Eu), гадолиний (Gd), тербий (Tb), диспрозий (Dy), гольмий (Ho), эрбий (Er), тулий (Tm), иттербий (Yb), лютеций (Lu), скандий (Sc) и иттрий (Y). Потенциал каждой ячейки для выделения оптимизируют, чтобы получать целевой редкоземельный элемент плюс один или два основных примесных элемента. Ячейки для очистки затем используют, чтобы концентрировать целевой редкоземельный элемент, при этом сокращая до минимума количество примесных элементов.

В одном варианте реализации описан способ экстракции и выделения редкоземельных элементов. Сначала обеспечивают содержащие редкоземельные элементы руды или хвосты, и эти содержащие редкоземельные элементы руды или хвосты измельчают до размера частиц менее 60 меш (250 мкм), осуществляя механическое измельчение для образования порошкообразной руды. Порошкообразную руду выщелачивают, используя минеральную кислоту, например азотную кислоту (HNO_3), и получают выщелачивающий раствор, содержащий ионы по меньшей мере одного металла, редкоземельные элементы и твердый материал. После процесса выщелачивания осуществляют стадию разделения жидкой и твердой фаз, на которой твердый материал отделяют от выщелачивающего раствора, получая водный концентрат редкоземельных элементов. Водный концентрат редкоземельных элементов осаждают для селективного удаления ионов по меньшей мере одного металла из выщелачивающего раствора и получают осадок редкоземельных элементов в форме оксалатов редкоземельных элементов. Осадок редкоземельных элементов или оксалаты редкоземельных элементов нагревают на воздухе для образования оксидов редкоземельных элементов. Оксиды редкоземельных элементов смешивают с солью аммония и нагревают в сухом воздухе/азоте на стадии превращения соединений редкоземельных элементов. Получают смесь безводных солей редкоземельных элементов, которые присутствуют в водном растворе. Наконец, редкоземельные элементы выделяют из водного раствора посредством процесса электролитического выделения. В течение процесса электролитического выделения редкоземельные элементы электроосаждают из водного раствора, используя расходный анод, и удаляют в виде окисленных соединений редкоземельных элементов.

Эти и другие преимущества и признаки настоящего изобретения конкретно описаны таким образом, чтобы сделать настоящее изобретение понятным для обычного специалиста в данной области техники.

Краткое описание чертежей

Элементы на чертежах не всегда представлены в действительном масштабе, чтобы усилить их ясность и улучшить понимание этих разнообразных элементов и вариантов реализации настоящего изобретения. Кроме того, не представлены элементы, которые являются общеизвестными и вполне понятными для специалистов в данной отрасли, чтобы обеспечить ясное изображение разнообразных вариантов реализации настоящего изобретения; таким образом, чертежи являются обобщенными в целях ясности и краткости.

Фиг. 1 представляет блок-схему, иллюстрирующую способ экстракции и выделения редкоземельных элементов в соответствии с предпочтительным вариантом реализации настоящего изобретения.

Фиг. 2 представляет блок-схему, иллюстрирующую выделение редкоземельных элементов из водного концентрата редкоземельных элементов в соответствии с предпочтительным вариантом реализации настоящего изобретения.

Фиг. 3 представляет блок-схему, иллюстрирующую способ экстракции и выделения редкоземельных элементов в соответствии с предпочтительным вариантом реализации настоящего изобретения.

Подробное описание чертежей

В следующем обсуждении, которое относится к ряду вариантов реализации и приложений настоящего изобретения, присутствуют ссылки на сопровождающие чертежи, которые составляют его часть, и на которых представлены в качестве иллюстрации конкретные варианты реализации, в которых можно осуществлять на практике настоящее изобретение. Следует понимать, что можно использовать и другие варианты реализации и можно производить изменения без выхода за пределы объема настоящего изобретения.

Каждый из разнообразных признаков настоящего изобретения, которые описаны ниже, можно использовать независимо друг от друга или в сочетании с другими признаками. Однако любой индивидуальный признак настоящего изобретения может не решать ни одну из проблем, обсуждаемых выше, или может решать только одну из проблем, обсуждаемых выше. Кроме того, любой из признаков, описанных ниже, может не полностью решать одну или несколько из проблем, обсуждаемых выше.

Фиг. 1 представляет основную блок-схему способа экстракции и выделения редкоземельных элементов. Процесс начинают, обеспечивая содержащий редкоземельные элементы материал (например, руду, хвосты или продукт регенерация). Редкоземельную руду или хвосты 100 подвергают выщелачиванию 102 по меньшей мере одной минеральной кислотой, такой как азотная кислота (HNO_3) или хлористоводородная кислота (HCl) 104, образуя выщелачивающий раствор. По меньшей мере одна минеральная кислота может присутствовать в любой концентрации, при которой значение pH составляет менее чем 1. По меньшей мере одна минеральная кислота, используемая для выщелачивания редкоземельной руды, может представлять собой HCl , H_2SO_4 , HNO_3 или их смеси. Более чем одну кислоту можно использовать в смеси или отдельно. Растворы, изготовленные из этих кислот, можно использовать в различных концентрациях. Вещество, такое как оксалатное соединение, которое образует хелатные комплексы с редкоземельными элементами, можно также добавлять в выщелачивающую кислоту перед добавлением содержащих редкоземельные элементы руд/хвостов. Редкоземельная руда 100 может быть заготовлена для обработки или с ней можно смешивать другие руды, металлургические отходы или другие материалы, содержащие редкоземельные элементы. Когда это необходимо, руду подвергают помолу или превращают в порошок или иным образом измельчают, чтобы эффективно растворять руду по меньшей мере в одной минеральной кислоте в течение стадии выщелачивания 102.

Выщелачивающий раствор содержит по меньшей мере один редкоземельный элемент 118 и твердый материал 110. Выщелачивающий раствор может также содержать ионы по меньшей мере одного металла. Например, ионы по меньшей мере одного металла могут представлять собой по меньшей мере один ион алюминия, по меньшей мере один ион цинка, по меньшей мере один ион меди, по меньшей мере один ион никеля, по меньшей мере один ион титана и/или по меньшей мере один ион железа. Выщелачивающий раствор необязательно нагревают 106, образуя жидкий/твердый остаток 108. Стадию выщелачивания 102 и стадию нагревания 106 можно осуществлять в одном резервуаре или в отдельных резервуарах.

Твердый материал 110 отделяют от жидкого/твердого остатка 108 и получают водный концентрат редкоземельных элементов 112. Твердый материал 110 удаляют для извлечения железа (Fe) или других материалов посредством любого желаемого процесса.

Водный концентрат редкоземельных элементов 112 обрабатывают для извлечения редкоземельных элементов 118.

Как представлено на фиг. 2, ионы по меньшей мере одного металла необязательно осаждают 122 из выщелачивающего раствора, осуществляя титрование выщелачивающего раствора оксидом магния (MgO) 120 и устанавливая значение pH выщелачивающего раствора на уровне от приблизительно 1 до приблизительно 4. Осадок отделяют, используя фильтрацию, центрифугу или декантирующую центрифугу. Водный концентрат редкоземельных элементов 112 затем обрабатывают соответствующим содержащим оксалат соединением, осаждая концентрат оксалатов редкоземельных элементов, или основным соединением магния при pH 7, осаждая концентрат гидроксидов или карбонатов редкоземельных элементов.

Из осажденного концентрата редкоземельных элементов 122 получают оксалаты, гидроксиды или карбонаты редкоземельных элементов, которые затем нагревают 130 на воздухе (прокаливают) при температуре по меньшей мере до 350°C или более, получая концентрат оксидов редкоземельных элементов на стадии 114. Например, после осаждения 122 ионов по меньшей мере одного металла редкоземельные элементы 118 можно переводить в нерастворимые соединения и удалять из раствора, причем они могут присутствовать в виде иона соответствующего гидроксида, или соли, или гидратов. После осаждения концентрата редкоземельных элементов на стадии 122 раствор нитрата магния ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$) нагревают на стадии 124, чтобы удалить воду. Нитрат магния ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$) 124 затем подвергают термическому разложению, повышая температуру соли и получая оксид магния (MgO) и газообразные оксиды азота (NO_x) на стадиях 120 и 128 соответственно, как представлено на фиг. 2. Оксиды азота (NO_x) 128 затем барботируют через воду, чтобы регенерировать азотную кислоту (HNO_3) на стадии 104. Азотные соединения 126

удаляют, оставляя оксид магния (MgO) 120. Удаленную азотную кислоту 126, содержащую добавки оксидов азота (NO_x) 128, по мере необходимости возвращают на стадию выщелачивания 102 или в процесс регенерации азотной кислоты 104 для последующего использования.

Концентрат оксидов редкоземельных элементов 114 смешивают с солью аммония 134, такой как, например, хлорид аммония, бромид аммония или йодид аммония, при соотношении оксида и соли аммония, составляющем от 1:0,5 до 1:10, причем оптимальное соотношение составляет от 1:1 до 1:2. Смесь нагревают при температуре от 200 до 250°C в потоке сухого воздуха или азота до тех пор, пока не прекращается видимое изменение цвета материала. Предпочтительно температура составляет приблизительно 200°C. Температуру затем повышают до уровня от 250 до 350°C в сухом воздухе или азоте 132, продолжая перемешивание до тех пор, пока не проходит полная сублимация избытка соли аммония 134. Получаемый в результате материал представляет собой смесь безводных солей редкоземельных элементов 116. Безводные соли редкоземельных элементов 116 используют в получаемой форме водного раствора.

В одном из вариантов реализации аммиак из процесса превращения барботируют через хлористоводородную кислоту (HCl), чтобы регенерировать хлорид аммония. Избыток хлорида аммония конденсируют из газовой фазы для извлечения и повторно используют в процессе превращения соединений редкоземельных элементов.

Редкоземельные элементы 118 выделяют из водного раствора посредством процесса электролитического выделения 136, используя расходуемый анод. При использовании в настоящем документе термин "электролитическое выделение" означает электроосаждение металлов из их руд на пластину или проволочную сетку, и в результате этого обеспечивают очистку цветного металла. Потенциал прилагают между катодом и расходуемым анодом. Предпочтительно катод представляет собой относительно инертный металл, такой как сталь или молибден. Предпочтительно расходуемый анод представляет собой алюминий. Потенциал затем устанавливают на повышенном уровне, обеспечивая последовательное осаждение редкоземельных элементов 118. Используемый потенциал электролитической ячейки может изменяться, например, до более чем 1,0 В, причем типичный интервал составляет от 0,2 до 0,7 В. Начало электроосаждения происходит приблизительно при 0,2 В, и образуется материал, который преимущественно представляет собой скандий и тяжелые редкоземельные элементы. Температуру можно также изменять от 1 до 35°C, чтобы способствовать процессу выделения. Процесс электролитического выделения 136 можно осуществлять в конфигурациях с любым числом ячеек, включая единственную ячейку без соединений или ячейку с одним или несколькими жидкостными соединениями (солевые мостики или мембрана).

Например, ячейка с множеством соединений представляет собой ячейку, в которой анод и катоды чередуются, и их разделяет анионная мембрана. Анодные полуэлементы с алюминиевыми пластинами определены как алюминиевые ячейки, которые содержат водный раствор хлорида натрия, концентрация которого составляет от нулевой до насыщенной, или такой же раствор хлорида натрия и хлорида алюминия, концентрация которого составляет от 0,001 до 1 М. Катодные полуэлементы с пластинами из инертного металла содержат водный раствор соли редкоземельного элемента. Предпочтительно инертный металл в пластинах представляет собой сталь или молибден. Мембраны препятствуют миграции катионов и воды между ячейками, содержащими редкоземельные элементы 118 и алюминий. Однако мембрана допускает движение анионов, таких как хлорид, бромид, йодид или нитрат, и ионов водорода.

Процессу электролитического осаждения редкоземельных элементов способствует окисление алюминиевых пластин в водном растворе хлорида натрия. Когда образуются ионы алюминия, которые диссоциируют в растворе в алюминиевой ячейке, редкоземельный элемент 118 восстанавливается и осаждается в ячейке соответствующего редкоземельного элемента. Когда редкоземельный элемент 118 осаждается, анионы диффундируют через мембрану и образуют комплекс с ионами алюминия в алюминиевой ячейке, чтобы сохранялся соответствующий баланс заряда. Электроосажденный материал самопроизвольно окисляется, а затем его обрабатывают, получая концентрат оксидов редкоземельных элементов, который вводят в процесс превращения в соль, как проиллюстрировано на фиг. 2. Этот процесс повторяют, осуществляя всего от 10 до 30 циклов, чтобы получить с чистотой 99,9% редкоземельный элемент 118, главным образом, оксид редкоземельного элемента 118. Электроосажденный материал подвергают термической обработке с солью аммония между циклами. Раствор, содержащий примесные элементы и получаемый в результате циклов, вводят обратно в главный питающий поток, обедненный ионами тяжелых редкоземельных элементов, или поток очистки для второго отделяемого редкоземельного элемента в зависимости от состава раствора. Обедненный тяжелыми редкоземельными элементами раствор после исходного электроосаждения затем направляют во вторую ячейку для выделения следующего в ряду редкоземельного элемента. Процесс выделения и очистки продолжают для каждого из 16 рассматриваемых редкоземельных элементов 118, таких как, например, лантан (La), церий (Ce), празеодим (Pr), неодим (Nd), самарий (Sm), европий (Eu), гадолиний (Gd), тербий (Tb), диспрозий (Dy), гольмий (Ho), эрбий (Er), тулий (Tm), иттербий (Yb), лютеций (Lu), скандий (Sc) и иттрий (Y). Потенциал выделения в каждой ячейке оптимизируют, чтобы получать один или несколько целевых редкоземельных элементов 118 плюс некоторые другие основные примесные элементы в зависимости от цикла. Ячейки для очистки

затем используют, чтобы концентрировать целевой редкоземельный элемент 118, при этом сокращая до минимума количество примесных элементов.

Фиг. 3 представляет блок-схему, иллюстрирующую способ 140 экстракции и выделения редкоземельных элементов в соответствии с предпочтительным вариантом реализации настоящего изобретения. Сначала обеспечивают содержащие редкоземельные элементы (содержащие РЗЭ) руды/хвосты, как показывает блок 142. Содержащие редкоземельные элементы руды/хвосты измельчают до размера частиц менее 60 меш (250 мкм), осуществляя механическое измельчение для образования порошкообразной руды, как показывает блок 144. После стадии измельчения 144 осуществляют стадию выщелачивания, как показывает блок 146.

Стадия выщелачивания 146 может представлять собой любой способ, процесс или систему, которые обеспечивают выщелачивание редкоземельных элементов из содержащего редкоземельные элементы материала. Как правило, на стадии выщелачивания 146 используют кислоту, чтобы выщелачивать редкоземельные элементы из содержащего редкоземельные элементы материала. Например, на стадии выщелачивания 146 можно использовать устройство для выщелачивания, такое как, например, отвал для выщелачивания, чан для выщелачивания, резервуар для выщелачивания, площадка для выщелачивания, сосуд для выщелачивания, или любую другую технологию выщелачивания, пригодную в целях выщелачивания редкоземельных элементов из содержащего редкоземельные элементы материала. В соответствии с разнообразными вариантами реализации стадию выщелачивания 146 можно проводить в любых подходящих условиях давления, температуры и/или содержания кислорода. На стадии выщелачивания 146 можно использовать высокую температуру, среднюю температуру или низкую температуру в сочетании с высоким давлением или атмосферным давлением. На стадии выщелачивания 146 можно осуществлять традиционное выщелачивание при атмосферном давлении или при повышенном давлении, например, но ограничиваясь этим, выщелачивание при повышенном давлении и низкой средней или высокой температуре. При использовании в настоящем документе термин "выщелачивание при повышенном давлении" означает процесс извлечения редкоземельных элементов, в котором содержащий редкоземельные элементы материал вступает в контакт с кислым раствором и кислородом в условиях повышенной температуры и давления.

В соответствии с предпочтительным вариантом реализации настоящего изобретения на стадии выщелачивания 146 предпочтительно присутствует минеральная кислота, например азотная кислота (HNO_3). В одном варианте реализации минеральная кислота представляет собой хлористоводородную кислоту (HCl). В некоторых вариантах реализации минеральную кислоту выбирают на основании конкретного применения для редкоземельных элементов. Концентрация и количество азотной кислоты или хлористоводородной кислоты зависят от металлосодержащей руды. В этих вариантах реализации концентрация минеральной кислоты является такой, что значение pH составляет менее чем 1. На стадиях 144 и 146 отсутствует дробление и разделение металлосодержащей руды на ценные вещества или отходы.

На стадии выщелачивания 146 получают выщелачивающий раствор, содержащий ионы по меньшей мере одного металла, редкоземельные элементы и твердый материал, как показывает блок 148. После стадии выщелачивания 146 осуществляют стадию разделения жидкой и твердой фаз, на которой твердый материал отделяют от выщелачивающего раствора для образования водного концентрата металла, как показывает блок 150. Водный концентрат металла можно осаждать, чтобы селективно удалять ионы по меньшей мере одного металла из выщелачивающего раствора и получать осадок редкоземельных элементов в форме оксалатов или гидроксидов редкоземельных элементов, как показывает блок 152. Осадок гидроксидов редкоземельных элементов или оксалатов редкоземельных элементов нагревают на воздухе для образования оксидов редкоземельных элементов, как показывает блок 154. Оксиды редкоземельных элементов смешивают с солью аммония и нагреваемый в сухом воздухе/азоте на стадии превращения соединений редкоземельных элементов, как показывает блок 156. Получают смесь безводных солей редкоземельных элементов, которые присутствуют в водном растворе, как показывает блок 158. Наконец, редкоземельные элементы выделяют из водного раствора посредством процесса электролитического выделения, как показывает блок 160. В течение процесса электролитического выделения 160 редкоземельные элементы подвергают электроосаждению из водного раствора, используя расходный анод.

В другом варианте реализации редкоземельные элементы 118 экстрагируют из содержащих редкоземельные элементы руд 100 и хвостов. Процесс экстракции можно использовать для извлечения редкоземельных элементов 118 из промышленных изделий, таких как магниты или люминофоры. На стадии выщелачивания 102 используют кислоту в любой концентрации. Редкоземельные элементы 118 удаляют из содержащего азотную кислоту 104 выщелачивающего раствора посредством титрования оксидом магния (MgO) 120, и раствор с регулируемым значением pH затем подвергают распылительной сушке для превращения нитрата магния ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$) 124 в MgO 120 и оксид азота (NO_x) 128. Оксид азота (NO_x) 128 затем барботируют через воду, регенерируя кислоту.

В одном из вариантов реализации редкоземельные элементы 118 присутствуют в твердом растворе или концентрате, а не как индивидуальные редкоземельные элементы. Время сокращается от 10 ч в процессе Герда Мейера до 6 ч, и температура уменьшается от 230 до 200°C. В этом варианте реализации стадию превращения соединений редкоземельных элементов осуществляют в сухом воздухе/азоте 132, а

не в динамическом вакууме, потому что вода вызывает окисление хлоридов редкоземельных элементов в оксихлориды. Данный способ используют для удаления примесных фракций из жидкого концентрата редкоземельных элементов 112, получаемого в процессе экстракции и электролитического осаждения. В этом варианте реализации избыток хлорида аммония конденсируют из газовой фазы для извлечения и повторного использования. Газообразный аммиак барботируют через воду для извлечения и вводят в реакцию с HCl для регенерации хлорида аммония и повторно используют в процессе превращения соединений редкоземельных элементов.

Таким образом, специалист в данной области техники понимает, что процессы согласно настоящему изобретению можно использовать в сочетании с разнообразными процессами для обработки металло-содержащих материалов. По существу, можно осуществлять разнообразные виды обработки металловосодержащих материалов в процессах согласно настоящему изобретению, включая выделение по меньшей мере одного редкоземельного элемента.

Приведенное выше описание предпочтительного варианта реализации настоящего изобретения представлено для цели иллюстрации и описания. Оно не предназначено как исчерпывающее или ограничивающее настоящее изобретение только описанной формой. В свете приведенного выше описания возможны многочисленные модификации и вариации. Предусмотрено ограничение объема настоящего изобретения не данным подробным описанием, а прилагаемой к нему формулой изобретения и эквивалентами пунктов формулы изобретения.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ экстракции и выделения редкоземельных элементов из руды, содержащей редкоземельные элементы, включающий следующие стадии:

- обеспечение руды, содержащей редкоземельные элементы;
- измельчение руды, содержащей редкоземельные элементы, с получением порошкообразной руды;
- выщелачивание порошкообразной руды по меньшей мере одной минеральной кислотой с получением выщелачивающего раствора, содержащего редкоземельные элементы и твердый материал;
- выделение твердого материала из выщелачивающего раствора с получением водного концентрата редкоземельных элементов;
- осаждение водного концентрата редкоземельных элементов с селективным удалением редкоземельных элементов из выщелачивающего раствора и получением осадка одного или более нерастворимых редкоземельных соединений;
- нагревание осадка редкоземельных соединений на воздухе с получением оксидов редкоземельных элементов;
- смешивание и нагревание указанных оксидов с солью аммония с получением безводных солей редкоземельных элементов;
- получение смеси безводных солей редкоземельных элементов в водном растворе и
- выделение редкоземельных элементов из водного раствора посредством процесса электролитического выделения с использованием расходного анода, представляющего собой алюминий.

2. Способ по п.1, в котором стадию осаждения водного концентрата редкоземельных элементов осуществляют путем титрования оксидом магния до pH, равного 7.

3. Способ по п.1, в котором стадию осаждения водного концентрата редкоземельных элементов осуществляют путем титрования оксидом магния до pH, равного 7, с получением гидроксидов редкоземельных элементов.

4. Способ по п.1, в котором стадию осаждения водного концентрата редкоземельных элементов осуществляют путем титрования карбонатом магния до pH, равного 7, с получением концентрата карбонатов редкоземельных элементов.

5. Способ экстракции редкоземельных элементов из руды, содержащей редкоземельные элементы, включающий следующие стадии:

- измельчение руды, содержащей редкоземельные элементы, с получением порошкообразной руды;
- выщелачивание порошкообразной руды по меньшей мере одной минеральной кислотой с получением выщелачивающего раствора, содержащего по меньшей мере один редкоземельный элемент и твердый материал;
- выделение твердого материала из выщелачивающего раствора;
- добавление щавелевой кислоты в выщелачивающий раствор с осаждением концентрата оксалатов редкоземельных элементов;
- нагревание концентрата оксалатов редкоземельных элементов на воздухе с получением оксидов редкоземельных элементов;
- смешивание указанных оксидов с солью аммония и нагревание на воздухе с получением безводных солей редкоземельных элементов;
- получение смеси безводных солей редкоземельных элементов в водном растворе и
- выделение редкоземельных элементов из водного раствора посредством процесса электролитического

ского выделения с использованием расходуемого анода, представляющего собой алюминий.

6. Способ по п.5, в котором минеральная кислота присутствует в такой концентрации, что значение pH составляет менее чем 1.

7. Способ по п.6, в котором минеральная кислота выбрана из группы минеральных кислот, включающей HCl, HNO₃ и H₂SO₄.

8. Способ по п.5, в котором перед стадией добавления щавелевой кислоты дополнительно проводят стадию удаления ионов по меньшей мере одного металла, выбранного из группы, включающей ионы алюминия, ионы цинка, ионы меди, ионы никеля, ионы титана и/или ионы железа, из выщелачивающего раствора.

9. Способ по п.8, в котором стадия удаления ионов по меньшей мере одного металла из выщелачивающего раствора дополнительно включает титрование оксидом магния (MgO) до pH, равного 14.

10. Способ экстракции редкоземельных элементов из рудного материала, содержащего редкоземельные элементы, включающий следующие стадии:

выщелачивание рудного материала раствором минеральной кислоты, где раствор минеральной кислоты содержит оксалатное соединение, выбранное из группы, состоящей из щавелевой кислоты и оксалата аммония;

перемешивание раствора минеральной кислоты с получением выщелачивающего раствора минеральной кислоты, содержащего редкоземельные элементы и обедненный рудный материал;

отделение обедненного рудного материала от выщелачивающего раствора минеральной кислоты;

титрование выщелачивающего раствора основанием, таким как оксид магния, с получением концентрата оксалатов редкоземельных элементов и удалением ионов по меньшей мере одного металла, выбранного из группы, включающей по меньшей мере один ион алюминия, по меньшей мере один ион цинка, по меньшей мере один ион меди, по меньшей мере один ион никеля, по меньшей мере один ион титана и/или по меньшей мере один ион железа, из концентрата оксалатов редкоземельных элементов;

добавление щавелевой кислоты с осаждением концентрата оксалатов редкоземельных элементов;

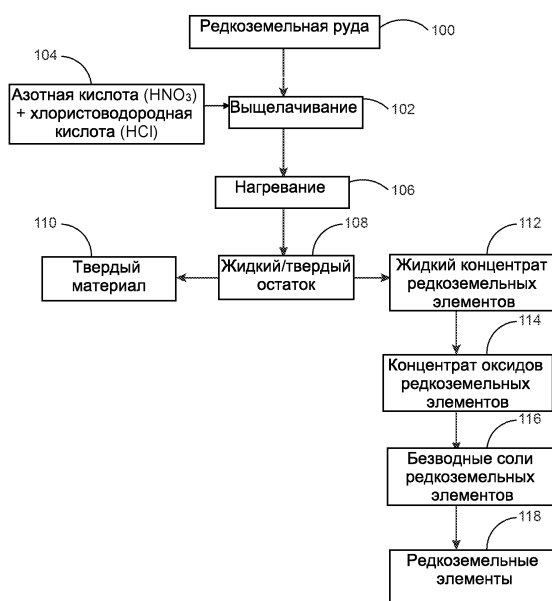
нагревание концентрата оксалатов редкоземельных элементов на воздухе с получением оксидов редкоземельных элементов;

смешивание указанных оксидов с солью аммония и нагревание с получением безводных солей редкоземельных элементов;

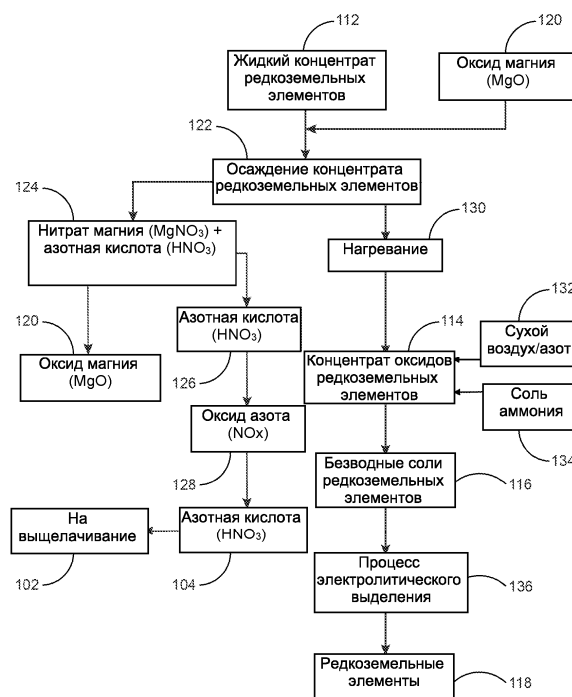
получение смеси безводных солей редкоземельных элементов в водном растворе и

выделение редкоземельных элементов из водного раствора посредством процесса электролитического выделения с использованием расходуемого анода, представляющего собой алюминий.

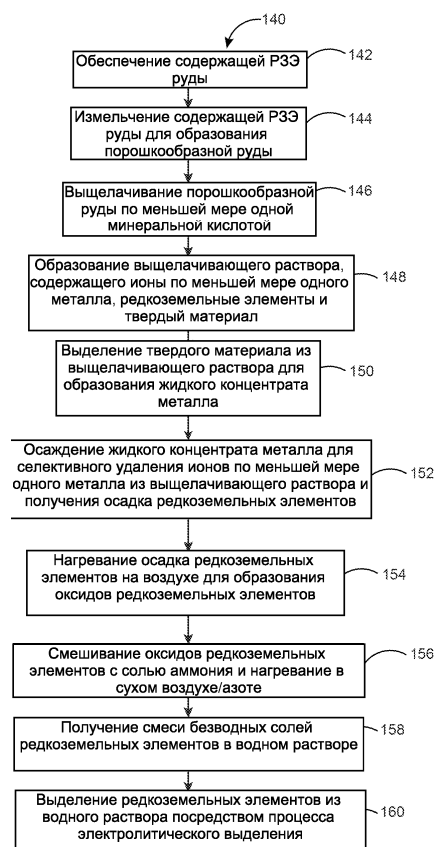
11. Способ по п.10, в котором оксалатное соединение представляет собой оксалат аммония.



Фиг. 1



Фиг. 2



Фиг. 3

