

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 712 553**

51 Int. Cl.:

C22B 11/00 (2006.01)

C22B 15/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **21.01.2011 PCT/US2011/022018**

87 Fecha y número de publicación internacional: **28.07.2011 WO11091231**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.01.2011 E 11735221 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.11.2018 EP 2526213**

54 Título: **Proceso hidrometalúrgico y método de recuperación de metales**

30 Prioridad:

28.12.2010 US 427745 P

12.01.2011 US 432075 P

22.01.2010 US 297536 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

13.05.2019

73 Titular/es:

**MOLYCORP MINERALS, LLC (100.0%)
5619 Denver Tech Center Pkwy, Suite 1000
Greenwood Village, CO 80111, US**

72 Inventor/es:

BURBA, JOHN

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 712 553 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Proceso hidrometalúrgico y método de recuperación de metales

Campo

5 La presente divulgación se refiere de forma general a plantas e instalaciones de procesamiento de minerales y, en particular, a plantas e instalaciones hidrometalúrgicas para la recuperación de metales.

Antecedentes

10 Un método común para recuperar metales valiosos de menas y concentrados es la lixiviación con un ácido mineral. A modo de ejemplo, los metales de las tierras raras generalmente se recuperan de la bastnasita al lixiviar la roca hospedadora con ácido clorhídrico. El uranio se puede recuperar de la roca hospedadora que contiene uranio por lixiviación con ácido fosfórico. El cobre, el berilio, el níquel, el plomo, el molibdeno, el aluminio y el manganeso se pueden recuperar de la roca hospedadora por lixiviación con ácido nítrico. El cobre, el berilio, el níquel, el hierro, el plomo, el molibdeno, el aluminio, el germanio, el uranio, el oro, la plata, el cobalto y el manganeso se pueden recuperar de la roca hospedadora por lixiviación con ácido sulfúrico o ácido clorhídrico.

20 Si bien la lixiviación es eficaz para disolver metales valiosos, se ha encontrado con varios obstáculos. Los procesos hidrometalúrgicos requieren agua. El agua puede estar disponible solo en cantidades limitadas. El agua disponible es a menudo salina. Además, cualquier agua de proceso generada debe ser adecuada para su eliminación. Normalmente, el agua de proceso se desecha utilizando estanques de evaporación que pueden ser costosos de construir y perjudiciales para el medioambiente. Los estanques de evaporación producen una huella medioambiental particularmente a largo plazo. Además, el proceso de lixiviación requiere energía eléctrica. La energía eléctrica puede ser difícil o costosa de obtener, particularmente cuando el depósito está en emplazamiento remoto. Esto generalmente requiere que el operador de la mina construya, a un alto coste de capital y de funcionamiento, instalaciones adecuadas de generación de energía.

30 La patente estadounidense 3.937.783 para Wamsen et al., divulga un proceso para la recuperación de flúor, uranio y valores de tierras raras de un fosfato tricálcico mineral, comprendiendo dicho proceso (a) contacto del mineral con ácido clorhídrico para digerir el mineral, con lo cual se forma un residuo insoluble y una solución de digesto que contiene ácido fosfórico, cloruro cálcico, flúor, uranio y valores de tierras raras; (b) separación del residuo insoluble de la solución de digesto (c) contacto de la solución de digesto separada con un disolvente orgánico capaz de disolver ácido fosfórico pero que tiene una miscibilidad limitada con agua, con lo cual se forma una fase orgánica que contiene ácido fosfórico y una fase acuosa que contienen cloruro cálcico, flúor, uranio y valores de metal de tierras raras; (d) separación de la fase orgánica de la fase acuosa; (e) mezclado de la fase acuosa separada con una cantidad de compuesto de reacción básicamente suficiente para dar un pH de al menos aproximadamente 9, con lo cual se forma una solución básica que contiene cloruro cálcico y sólidos precipitados que contienen flúor, uranio y valores de metal de tierras raras; y (f) separación de los sólidos precipitados que contienen flúor, uranio y valores de metal de tierras raras desde la solución básica. La solución que contiene cloruro cálcico puede calcinarse para producir ácido clorhídrico que puede reciclarse después para la etapa de digestión para su mezclado con un mineral de fosfato tricálcico adicional.

Sumario

45 Estas y otras necesidades se pueden abordar con la invención que se define en las reivindicaciones adjuntas.

50 Se divulga un proceso para recuperar un metal valioso de un material que contiene metal valioso usando un ácido mineral producido por un proceso de generación de ácido electroquímico, como un sistema de electrodiálisis de membrana cloro-alcalina o de membrana bipolar.

55 La(s) configuración(es) del proceso pueden incluir la purificación de la solución de sal de subproducto aguas arriba de la planta electroquímica de generación de ácido. En un ejemplo, se elimina al menos la mayor parte de una impureza polivalente seleccionada de la solución de sal de subproducto para formar una solución de sal purificada. La impureza polivalente seleccionada es generalmente un catión que se elimina de la solución de sal de subproducto por precipitación inducida por un cambio de pH del contacto de la base con la solución de sal de subproducto. En otro ejemplo, la impureza que se elimina es un orgánico, que puede originarse en el material de alimentación y/o resultar del uso de reactivos orgánicos en el proceso.

60 La(s) configuración(es) del proceso también pueden incluir la concentración de la solución salina purificada mediante un concentrador de sal para formar una solución salina concentrada y purificada, seguida de la introducción de la solución concentrada y purificada y, opcionalmente, un ácido mineral, en un tanque de recirculación de anolito. La solución de sal se extrae del tanque y se envía a la planta electroquímica de generación de ácido.

Para producir ácido clorhídrico de manera eficiente, normalmente se mantiene un equilibrio estequiométrico aproximado entre el cloro y el gas hidrógeno producido en la etapa de conversión.

5 El proceso es particularmente aplicable a una operación de recuperación de metal en la que se hacen reaccionar un ácido y una base para producir una solución de subproducto de sal. La solución de subproducto de sal se regenera electroquímicamente para dar los componentes de ácido y base, que luego se reutilizan en el proceso.

10 En otra realización, se usa una planta de cogeneración para proporcionar calor residual y energía eléctrica para las etapas del proceso apropiadas en un proceso de recuperación de metal.

15 La invención puede proporcionar una serie de ventajas dependiendo de la configuración particular. En primer lugar, el proceso se puede utilizar para eliminar económicamente las soluciones de salmuera residuales de los acuíferos terrestres y/o generados por procesos industriales. La planta electroquímica de generación de ácido convierte el agua salina residual (p.ej., cloruro de sodio), por ejemplo, desde estanques de evaporación y acuíferos terrestres, en un ácido mineral (p.ej., ácido clorhídrico) y otros productos valiosos, como el hidróxido de sodio y el hipoclorito de sodio. El ácido mineral y otros productos valiosos se pueden usar en el proceso industrial (p.ej., en el proceso de recuperación de metales valiosos hidrometalúrgicos) y/o venderse. El material reciclado puede reducir considerablemente el ácido y el reactivo cáustico. La planta de cogeneración puede proporcionar energía y calor a la planta de generación de ácido. Esta combinación puede crear un impacto ambiental positivo. Por ejemplo, se reciclan 936.000 lb/año de agua y 104.000.000 lb de sal a una planta de procesamiento de minerales. Esta metodología puede evitar la necesidad de estanques de aguas residuales que representen una huella medioambiental a largo plazo al mismo tiempo que se reduce el coste del funcionamiento. Por ejemplo, los costes de los reactivos y los requisitos de transporte pueden reducirse significativamente. Debido a que el agua se recicla internamente, la necesidad de agua dulce puede reducirse radicalmente.

25 Estas y otras ventajas se pondrán de manifiesto a partir de la presente divulgación.

30 Tal como se utiliza en el presente documento, "al menos uno", "uno o más", y "y/o" son expresiones abiertas que funcionan como una conjunción copulativa o disyuntiva. Por ejemplo, cada una de las expresiones "al menos una de A, B y C", "al menos una entre A, B o C", "una o más entre A, B y C", "una o más entre A, B o C" y "A, B y/o C" significa A solo, B solo, C solo, A y B juntos, A y C juntos, B y C juntos, o A, B y C juntos.

35 El término "un" o "una" entidad se refiere a uno o más de esa entidad. Siendo así, los términos "un" (o "un"), "uno o más" y "al menos uno" se pueden utilizar indistintamente en el presente documento. Los términos "que comprende", "que incluye" y "que tiene" se pueden utilizar indistintamente.

40 "Absorción" es la incorporación de una sustancia en un estado en otro de un estado diferente (por ejemplo, los líquidos son absorbidos por un sólido o los gases son absorbidos por un líquido). La absorción es un fenómeno físico o químico o un proceso en el que los átomos, las moléculas o los iones entran en una fase masiva: gas, líquido o material sólido. Este es un proceso diferente al de la adsorción, ya que las moléculas sometidas a absorción son absorbidas por el volumen, no por la superficie (como en el caso de la adsorción).

45 La "adsorción" es la adhesión de átomos, iones, biomoléculas o moléculas de gas, líquido o sólidos disueltos en una superficie. Este proceso crea una película del adsorbato (las moléculas o los átomos que se acumulan) en la superficie del adsorbente. Difiere de la absorción, en la que se impregna o se disuelve un líquido con un líquido o un sólido. Similar a la tensión superficial, la adsorción es generalmente una consecuencia de la energía superficial. La naturaleza exacta de la unión depende de los detalles de las especies implicadas, pero el proceso de adsorción generalmente se clasifica como fisisorción (característica de las fuerzas débiles de van der Waals) o quimiosorción (característica de la unión covalente). También puede ocurrir debido a la atracción electrostática.

50 Un "molino" se refiere a cualquier instalación o conjunto de instalaciones que procesan un material que contiene metal, normalmente recuperando o aislando sustancialmente, un metal o mineral que contiene metal de un material de alimentación. En general, el molino incluye un circuito de trituración abierto o cerrado, que incluye trituradoras o molinos autógenos, semiautógenos o no autógenos.

55 Un "ácido mineral" es un ácido inorgánico, como ácido sulfúrico, ácido nítrico o ácido clorhídrico.

60 Una "tierra rara" se refiere a cualquiera entre una gran clase de elementos químicos, que incluyen escandio (número atómico 21), itrio (39) y los 15 elementos desde 57 (lantano) hasta 71 (lutecio) (conocidos como lantánidos).

65 Una "sal" es un compuesto iónico que resulta de la reacción de neutralización de un ácido y una base. Las sales se componen de cationes (iones cargados positivamente) y aniones (iones negativos), por lo que el producto es eléctricamente neutro (sin una carga neta). Estos iones componentes pueden ser inorgánicos como el cloruro (Cl⁻), así como orgánicos como el acetato (CH₃COC⁻) e iones monoatómicos como el fluoruro (F⁻), así como iones poliatómicos como el sulfato (SO₄²⁻). Las sales que se hidrolizan para producir iones hidróxido cuando se disuelven

en agua son sales básicas y las sales que se hidrolizan para producir iones hidronio en agua son sales ácidas. Las sales neutras son aquellas que no son sales ácidas ni básicas.

5 Un "absorbente" es un material que absorbe otra sustancia; es decir, el material tiene la capacidad o tendencia a absorberlo por sorción.

"Sorber" significa tomar un líquido o un gas, por sorción.

10 La "sorción" se refiere a la adsorción y absorción, mientras que la desorción es lo contrario de la adsorción.

Breve descripción de los dibujos

15 Los dibujos adjuntos se incorporan y forman parte de la memoria descriptiva para ilustrar un ejemplo de los aspectos, realizaciones o configuraciones divulgados en el presente documento. Los dibujos, junto con la descripción, explican los principios de los aspectos, realizaciones o configuraciones. Los dibujos simplemente ilustran ejemplos preferentes y alternativos de cómo se pueden llevar a cabo y usar los aspectos, realizaciones o configuraciones y no deben interpretarse que los aspectos, realizaciones o configuraciones se limitan solo al (los) ejemplo(s) ilustrado(s) y descrito(s). Otras características y ventajas resultarán de manifiesto con la siguiente descripción, más detallada, de los diversos aspectos, realizaciones o configuraciones, tal como se ilustra en los dibujos a los que se hace referencia a continuación.

La Figura 1 es un diagrama de bloques que representa una planta según una realización;

La Figura 2 es un diagrama de bloques que representa una planta según una realización;

25 La Figura 3 es un diagrama de bloques que representa un proceso de purificación según una realización;

La Fig. 4 presenta la concentración de cada uno de los cationes divalentes de magnesio, calcio, estroncio y bario en la solución de alimentación y después de cada una de las etapas de precipitación M1, M2, M3 y las etapas de intercambio iónico IX1 y IX2;

30 La Figura 5 presenta la concentración de cada uno de los cationes trivalentes de lantano, cerio, praseodimio, neodimio, samario y hierro en la solución de alimentación y después de cada una de las etapas de precipitación M1, M2, M3 y las etapas de intercambio iónico IX1 y IX2;

La Figura 6 presenta la curva de desafío para Amberlite 748i (aproximadamente 4 gramos) desafiada con una solución que contiene aproximadamente 83 mg de lantano/L (como cloruro de lantano) a un caudal de aproximadamente 2,5 ml/minuto, a aproximadamente 21 grados Celsius, siendo el eje de las x el volumen total de la solución de lantano de desafío de Amberlite 748i y siendo el eje de las y la concentración de lantano en mg/l del efuente de la columna desafiada;

35 La Figura 7 presenta la concentración de lantano contenida dentro de cada fracción recogida de una resina Amberlite 748i cargada con lantano;

La Fig. 8 presenta la concentración de lantano contenida con cada fracción recogida de una resina de Amberlite IPC 747 cargada con lantano;

40 La Figura 9 presenta la variación de la corriente, el voltaje, la temperatura y la salinidad durante un proceso de separación de sal para 12 l de una solución de 75 g de NaCl/litro; y

La Figura 10 presenta, en función del tiempo, la corriente, la tensión y la temperatura de un proceso de separación de sal para una alimentación de sal que tiene 95 g de NaCl/l y la disminución resultante de la concentración de NaCl para la alimentación de sal y los correspondientes aumentos en las concentraciones de ácido y base en los tanques de ácido y de base de la célula de separación de sal.

Descripción detallada

50 Una primera realización es una planta industrial 100 para procesar un material de alimentación 104. En primer lugar, se explicará la planta industrial 100 haciendo referencia a la Figura 1. La planta industrial 100 incluye un molino 108, una planta de proceso 112, una planta electroquímica de generación de ácido 116, y una planta de cogeneración 120. La planta industrial 100 procesa un material de alimentación que contiene metal valioso 104.

55 El material de alimentación que contiene metal valioso 104 puede comprender un mineral extraído, concentrado, relaves, residuos metalúrgicos o una mezcla de los mismos. Generalmente, el material de alimentación que contiene metal valioso 104 comprende un metal soluble en ácido. Con referencia a la Tabla periódica de los Elementos, el metal valioso es normalmente un metal de transición, otro metal, metal actínido o metal de tierras raras (p.ej., lantánido). El metal se puede calificar como un metal ligero o pesado. Entre los ejemplos concretos de metales valiosos se incluyen antimonio, uranio, lantánidos, cobre, berilio, níquel, hierro, plomo, molibdeno, aluminio, germanio, uranio, titanio, cromo, oro, plata, cobalto, estaño, zinc, cadmio, manganeso y metales del grupo del platino. El metal en el material que contiene metal valioso 104 está normalmente en forma de mineral ígneo (ya sea abisal, plutónico, hipabisal o extrusivo o efusivo), metamórfico (ya sea de origen ígneo o sedimentario) o sedimentario (ya sea sedimentos clásticos o precipitados químicos), tales como un sulfuro, óxido, fosfato, carbonato, haluro, sulfato, silicato, telurio, oxisal, sulfosal y mezclas de los mismos. Entre los ejemplos de minerales que contienen tierras raras incluyen la bastnaesita (un mineral de fluoruro carbonato) y la monacita. Otros minerales que contienen tierras raras incluyen esquinita, alanita, apatita, britolita, brookita, cerita, fluorcerita, fluorita, gadolinita,

parisita, estilwelita, sincosita, titanita, xenotima, circonita y circonolita. Entre los ejemplos de minerales de uranio se incluyen uraninita (UO_2), pitchblenda (un óxido mixto, usualmente U_3O_8), branerita (un óxido complejo de uranio, tierras raras, hierro y titanio), coffinita (silicato de uranio), carnotita, autunita, davidita, gomita, torbernita y uranofano. Entre los ejemplos de minerales de cobre se incluyen cuprita, chalcólato, covelita, bornita, malaquita, azurita, crisocola y calcopirita. Entre los ejemplos de minerales de níquel se incluyen la milerita y la esmaltita. Entre los ejemplos de minerales de cobalto se incluyen el arseniuro $Co(As_2)$, conocido como esmaltita o cobalto speiss; sulfarseniuro de cobalto ($CoAsS$), conocido como cobaltita; y arseniato hidratado ($Co(AsO_4)_2 \cdot 8H_2O$), conocido como eritrita o floración de cobalto. Entre los ejemplos de minerales de molibdeno se incluyen molibdenita (MoS_2) y wulfenita ($PbMoO_4$). Tal como se podrá apreciar y se ha señalado ya, los metales valiosos se incluyen en una gran variedad de otros minerales conocidos entre los expertos en la materia. Tal como se podrá apreciar además, el material de alimentación que contiene metal valioso 104 puede incluir una mezcla de minerales de diferentes metales y/o una mezcla de minerales que contienen metal valioso, minerales que contienen metal sin valor y/o minerales que no contienen metal.

Se introduce en el molino 108 el material de alimentación que contiene metal valioso 104 para producir un material molido 122 y material de residual 124. Dependiendo del material de alimentación que contiene metal valioso 104, el molino 108 puede tener cualquiera de varias configuraciones diferentes.

En una configuración, el molino 108 incluye un circuito de trituración húmedo (que utiliza agua 128) y/o seco para reducir un tamaño promedio o mediana del material entrante de alimentación que contiene metal valioso 104, uno o más recipientes de acondicionamiento para acondicionar el material de alimentación triturado para el procesamiento posterior y un circuito de flotación directa o inversa para aislar en un concentrado o fracción de relaves, respectivamente, el (los) mineral(es) que contiene(n) metal. El circuito de flotación puede funcionar a una temperatura elevada (en relación con la temperatura ambiente y/o la temperatura del material de alimentación triturado). El molino 108 puede tener, o incluir, otros dispositivos o mecanismos de concentración, como mecanismos de separación por gravedad o por gravedad específica (por ejemplo, circuitos de decantación, ciclones, clasificadores hidráulicos, clasificadores mecánicos, tanques de sedimentación y similares), mecanismos de separación de tamaño (por ejemplo, pantallas estacionarias y vibratorias, filtros, clasificadores grizzly, trommel y similares), mecanismos de separación magnética y mecanismos de separación de color. El molino 108 puede incluir otros componentes, incluyendo secadoras, depósitos de lodos, recipientes de mezclado o acondicionamiento, bombas, espesantes, transportadores, alimentadores de tornillo, agitadores, y similares. El agua 128 se utiliza para suspender el material de alimentación para su posterior procesamiento.

La planta de proceso 112 convierte el material molido 122 en un producto que contiene metal 136 y un subproducto o producto residual 132. Dependiendo del material molido 122, la planta de proceso 112, al igual que el molino 108, puede tener una serie de diferentes configuraciones.

En una configuración, la planta de proceso 112 incluye un circuito de lixiviación oxidativa o no oxidativa, que puede ser una pila atmosférica o súper atmosférica, una batea y/o una lixiviación en un tanque, realizada a una temperatura ambiente o elevada, en la que se encuentra un lixivante aplicado al material molido 122 para lixiviar y/o disolver, química y/o biológicamente, al menos la mayor parte de uno o más de los metales valiosos del material molido 122, dejando atrás el subproducto y/o residuo 132. El material del subproducto 132 puede comprender un material estéril que contiene metal valioso. El lixivante también, o alternativamente, puede usarse para superar el efecto inhibitor de los sulfuros, carbonatos, óxidos, fosfatos, haluros, silicatos y similares contenidos con algunos materiales que contienen metales valiosos 104.

La composición del lixivante depende de la composición del material que contiene metal valioso 104. Los lixiviantes típicos son ácidos minerales, como ácido sulfúrico, ácido nítrico, ácido fosfórico, ácido bromhídrico, ácido clorhídrico, ácido yodhídrico, ácido fluorhídrico y mezclas de los mismos. El lixivante puede incluir otros ácidos inorgánicos y orgánicos. Una vez disuelto, el metal valioso se aísla de las impurezas, como el hierro a través de una técnica de recuperación adecuada, como precipitación, intercambio iónico (catiónico y/o aniónico) (p. ej. con una resina o un disolvente), sorción (por ejemplo, carbono en lixiviación y resina en lixiviación), extracción con solventes, electroquímica (p.ej., electrodeposición), calcinación, tostado, fundición, amalgamación, cementación, gravimetría, otros tipos de refinación y combinaciones de los mismos. La planta de proceso 112 puede incluir otros componentes, incluyendo secadoras, recipientes de lodos, recipientes de mezclado, recipientes de acondicionamiento, bombas, espesantes, transportadores, filtros, alimentadores de tornillo, agitadores y similares. Tal como se podrá apreciar, los ácidos y sales minerales también se pueden usar como un agente de extracción para eliminar un metal valioso de un medio de intercambio iónico (por ejemplo, resinas o solventes) o un absorbente y/o como un electrolito en electrodeposición.

En una configuración de la planta de proceso 112, se utiliza sosa cáustica ($NaOH$) en la extracción con solvente para proporcionar iones de sodio a la resina de intercambio iónico. Los iones de metales de tierras raras reemplazan los iones de sodio en la resina de intercambio iónico. Los iones de metales de tierras raras se separan de la resina con ácido clorhídrico para su posterior recuperación mediante técnicas conocidas por los expertos en la materia de metalurgia extractiva.

5 La planta industrial 100 incluye además la planta electroquímica de generación de ácido 116. Generalmente, la planta electroquímica de generación de ácido 116 produce a partir de una sal 118 al menos la mayor parte de uno o más entre un agente lixiviante, un agente de extracción y/o un electrolito utilizado por la planta de proceso 112. La planta electroquímica de generación de ácido 116 electroliza una sal de metal alcalino que contiene halógeno para producir una forma elemental del halógeno y un hidróxido de metal alcalino. La planta electroquímica de generación de ácido 116 puede tener diferentes configuraciones y generalmente incluye uno entre un proceso de electrólisis cloro-alcalina, un proceso electrolítico de separación de sal o un proceso de electrodiálisis de membrana bipolar, o una combinación de ellos.

10 Tal como se podrá apreciar, el proceso cloro-alcalino se puede configurar como una célula de electrólisis de membrana, una célula de electrólisis de diafragma o una célula de electrólisis de mercurio (p.ej., el proceso de Castner-Kellner). Debido a los problemas medioambientales asociados con el mercurio, el tipo de célula preferente es la célula de membrana.

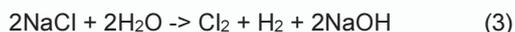
15 En la célula de membrana, el proceso cloro-alcalino electroliza, en el compartimento anódico, una sal saturada o sustancialmente saturada que contiene halógeno (que contiene generalmente metal alcalino) (p. ej., una sal que contiene cloro) para producir una forma elemental del halógeno (por ejemplo, gas de cloro) y un hidróxido catiónico salino (p.ej., un metal alcalino). Generalmente, el hidróxido comprende sosa cáustica (p.ej., hidróxido de sodio). Un ánodo y un cátodo están eléctricamente interconectados y la planta de cogeneración 120 aplica energía eléctrica al ánodo y al cátodo y la corriente eléctrica fluye entre el ánodo y el cátodo. En el ánodo, los iones de cloruro se oxidan a cloro:



25 En el cátodo, el hidrógeno en el agua se reduce a gas hidrógeno, liberando iones de hidróxido a la solución:

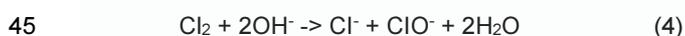


30 El proceso del cloro-alcalino incluye una membrana permeable a los iones que separa los compartimentos anódico y catódico. Para mantener el equilibrio de carga entre los compartimentos anódico y catódico, los cationes (p.ej., Na^+ o K^+) pasan del compartimento anódico a través de la membrana permeable a los iones al compartimento catódico, donde reaccionan con los iones de hidróxido para producir, por ejemplo, sosa cáustica. (NaOH). Al menos la mayor parte de los aniones halógenos (como los aniones cloruro) y otros aniones (como los iones hidróxido) no pasan por la membrana y se mantienen dentro del compartimento anódico. Suponiendo que la salmuera sea NaCl , la reacción global para la electrólisis de la salmuera es por tanto:



40 En el caso del cloruro de potasio como la sal 118, la electrólisis de la sal produce gas de cloro en el compartimento anódico e hidróxido de potasio en el compartimento catódico.

La membrana evita la reacción entre los iones cloro e hidróxido. Si tuviera lugar la reacción, el cloro se desproporcionaría para formar iones de cloro e hipoclorito:



Por encima de unos 60 °C, puede formarse el clorato:



Si el gas de cloro producido en el ánodo y el hidróxido de sodio producido en el cátodo se combinaran, se produciría hipoclorito de sodio (NaClO) (véase la ecuación 6 a continuación) y/o de clorato de sodio (NaClO_3).

55 En la célula del diafragma, los compartimentos anódico y catódico están separados por un diafragma permeable a los iones. La salmuera se introduce en el compartimento del ánodo y fluye hacia el compartimento del cátodo. Al igual que la célula de membrana, los iones halógenos se oxidan en el ánodo para producir halógenos elementales y, en el cátodo, se separa el agua, por ejemplo, en sosa cáustica e hidrógeno. El diafragma evita la reacción de la sosa cáustica con el halógeno. Una salmuera cáustica diluida sale de la célula. La soda cáustica normalmente se concentra a aproximadamente el 50 % y se extrae la sal. Esto se puede llevar a cabo aplicando un proceso de evaporación (discutido abajo). El halógeno generalmente contiene oxígeno molecular que puede eliminarse por licuefacción y evaporación.

65 La membrana de intercambio iónico puede ser cualquier membrana permeable a iones catiónicos o aniónicos o membranas bipolares, generalmente una membrana iónica sustancialmente estable en presencia de aniones hidróxido. Más generalmente, la membrana iónica es permeable a los iones alcalinos y sustancialmente impermeable a los aniones de hidróxido y/o haluro. La membrana permeable a los iones puede comprender un

fluoropolímero que tiene uno o más grupos de ácido sulfónico, un compuesto de fluoropolímeros que tienen uno o más grupos de ácido sulfónico y un fluoropolímero que tiene uno o más grupos de ácido carboxílico, grupos de ácido fosfórico y/o grupos de sulfonamida y membranas fluoradas. Un ejemplo de membrana es Nafion™ producido por DuPont, que pasa cationes sustancialmente pero repele sustancialmente neutros y aniones.

5 El diafragma puede ser cualquier material permeable a iones adecuado. Normalmente, el diafragma es una membrana permeable a los iones hecha de asbestos.

10 Se puede apreciar que, si bien el proceso del cloro-alcalino se ha explicado por lo que se refiere a cationes alcalinos, que tienen una carga de +1, el proceso puede incluir otros cationes distintos de los cationes alcalinos. Los otros cationes pueden tener una carga +2, +3 o +4. La membrana iónica puede configurarse para ser permeable a los otros cationes y/o para pasar cationes que tengan un radio iónico y/o hidrodinámico seleccionado.

15 Se pueden formar varios productos utilizando cloruro de sodio como ejemplo de solución de salmuera:



La ecuación 7 es catalizada por un metal alcalinotérreo, normalmente calcio.

25 Estas ecuaciones se aplican a KCl como la sal, si se sustituye Na por K.

Estas ecuaciones también se aplican a otros halógenos distintos del cloro siempre y cuando se realicen cambios adecuados para las diferencias en los estados de oxidación.

30 En otra realización, la membrana iónica puede comprender un proceso de membrana de electrodiálisis de membrana bipolar. Generalmente, el proceso de electrodiálisis de membrana bipolar se realiza en una célula de electrodiálisis de membrana bipolar que tiene un compartimento de alimentación (diluido), como el compartimento catódico, y un compartimento de concentrado (salmuera), como el compartimento anódico, separados por una o más membranas de intercambio de aniones y una o más membranas de intercambio catiónico colocadas entre los compartimentos anódico y catódico. En la mayor parte de los procesos de electrodiálisis de membrana bipolar, las células de electrodiálisis de membrana bipolar múltiple se organizan en una configuración denominada pila de electrodiálisis de membrana bipolar, con membranas de intercambio de aniones y cationes alternas que forman las múltiples pilas de electrodiálisis de membrana bipolar. Los procesos de electrodiálisis de membrana bipolar son únicos en comparación con las técnicas de destilación y otros procedimientos basados en membrana (como por ejemplo ósmosis inversa) por que las especies disueltas se separan de la corriente de alimentación en lugar de lo contrario.

45 Un proceso de electrodiálisis de membrana bipolar, o "separación de agua", convierte las soluciones salinas acuosas en ácidos y bases, normalmente sin adición química, evitando subproductos o flujos de residuos y costosas etapas de purificación aguas abajo. En virtud de la fuerza de un campo eléctrico, una membrana bipolar puede disociar el agua en hidrógeno (H^+ , de hecho, "hidronio" H_3O^+) e iones hidroxilo (OH^-). La membrana está formada por capas de intercambio aniónico y catiónico y una interfaz delgada donde el agua se difunde desde el soluciones salinas acuosas exteriores. El transporte, fuera de la membrana bipolar, de los iones H^+ y OH^- obtenidos de la reacción de separación del agua es posible si la membrana bipolar está orientada eléctricamente de forma correcta. Con el lado de intercambio aniónico enfrenteado hacia el ánodo y el lado de intercambio catiónico enfrenteado hacia el cátodo, se transportan los aniones hidroxilo a través de la capa de intercambio aniónico y los cationes de hidrógeno a través de la capa de intercambio catiónico. Los iones hidroxilo e hidrógeno generados se utilizan en una pila de electrodiálisis para combinar con los cationes y aniones de la sal para producir ácidos y bases.

55 La electrodiálisis de membrana bipolar puede emplear muchas configuraciones de célula diferentes. Por ejemplo, se forma una célula de tres compartimentos al situar la membrana bipolar en una célula de electrodiálisis convencional. La membrana bipolar está flanqueada en ambos lados por las membranas de intercambio aniónico y catiónico para formar tres compartimentos, concretamente, ácido entre las membranas de intercambio bipolar y aniónico, base entre las membranas bipolar y de intercambio catiónico y sal entre las membranas de intercambio catiónico y aniónico. Al igual que en las pilas de electrodiálisis, muchas células se pueden instalar en una pila y un sistema de colectores alimenta todos los compartimentos correspondientes en paralelo, creando tres circuitos a través de la pila: ácido, base y sal. Otras configuraciones incluyen células de dos compartimentos con membranas bipolar y de intercambio de cationes (solamente) o con membranas bipolar y de intercambio de aniones.

65 Tal como se podrá apreciar, la planta electroquímica de generación de ácido 116 puede incluir un proceso de electrodiálisis de membrana bipolar realizado antes y/o después del proceso de cloro-alcalino. El proceso de

electrodiálisis de membrana bipolar purifica aún más las corrientes acuosas producidas por los correspondientes compartimentos anódico y catódico.

5 Generalmente, al menos la mayor parte del ácido mineral 142 y el hidróxido 190 utilizados en la planta de proceso, como en cuanto a un agente lixivante, agente de separación o regeneración, o electrolito, es producido por la planta electroquímica de generación de ácido 116 a partir de una sal adecuada. A modo de ejemplo, el ácido clorhídrico se produce a partir de un cloruro de metal alcalino quemando gas de cloro del compartimiento del ánodo y gas de hidrógeno del compartimiento del cátodo, normalmente en presencia de un catalizador adecuado (véase la ecuación 7 anterior). Se produce ácido sulfhídrico o sulfúrico utilizando técnicas separación de sal o electrodiálisis de
10 membrana bipolar a partir de un sulfato de metal alcalino. En otros ejemplos, el ácido nítrico se produce a partir de un nitrato de metal alcalino, el ácido fosfórico se produce a partir de un fosfato de metal alcalino, ácido bromhídrico de bromuros de metal alcalino, ácido yodhídrico de yoduros de metal alcalino y ácido fluorhídrico de fluoruros de metal alcalino.

15 La planta electroquímica de generación de ácido 116 también puede producir productos 140 para la venta y agua 198 para reciclado. Entre los ejemplos de dichos productos se incluyen gas hidrógeno, un gas halógeno (como gas cloro, gas de bromo, gas de yodo y similares), sosa cáustica, blanqueo (como hipoclorito) y similares.

20 En una configuración, la solución 150 que contiene sal sale de la planta de proceso 112. La solución 150 que contiene sal puede, por ejemplo, producirse a través de uno o más entre proceso(s) de lixiviación, extracción con solvente y extracción electrolítica. En una configuración de planta de proceso 12, la sosa cáustica se utiliza en la extracción con solvente para proporcionar iones de sodio a la resina de intercambio iónico. Los iones del metal valioso reemplazan a los iones de sodio en la resina de intercambio iónico. Los iones de metal valioso se separan de la resina con ácido clorhídrico para su posterior recuperación a través de técnicas conocidas entre los expertos en
25 materia de metalurgia extractiva.

En la planta electroquímica de generación de ácido, se somete a tratamiento químico la solución que contiene sal 150, en un sistema de purificación primario, utilizando soda cáustica (o licor de células del compartimiento del cátodo de la planta 116), carbonato de sodio y/u otros aditivos, que eliminan al menos la mayor parte de cualquier impureza de iones metálicos polivalentes, como calcio, magnesio y hierro. Dichos cationes polivalentes pueden afectar negativamente el rendimiento y la vida operacional de la membrana de intercambio iónico y/o la pila de electrodiálisis de membrana bipolar. Uno entre un espesante y un filtro, o ambos, eliminan generalmente las impurezas polivalentes.

30 La solución que contiene sal tratada se pasa luego a través de un sistema de purificación secundario para retirar la mayor parte de los cationes polivalentes restantes. Se puede emplear soda cáustica para ajustar el pH por encima de aproximadamente pH 7 antes de la introducción en el sistema de purificación secundario. Se puede emplear cualquier sistema de tratamiento de purificación secundario convencional asociado con operaciones de membrana, como una resina de intercambio iónico quelante. También se puede utilizar el tratamiento con fosfato de la salmuera. Los fosfatos pueden formar una capa de gel en la membrana de una manera que mantiene mejor la eficiencia de la membrana. La solución que contiene sal purificada se procesa luego con un concentrador de sal, como un evaporador, un recompresor de vapor con eficiencia energética o una combinación de ellos. Se ha determinado que el diseño adecuado de estas unidades con el uso adecuado de recuperadores de calor y patas de elutriación es eficiente energéticamente y las concentraciones requeridas de la suspensión son fáciles de controlar
35 sin la necesidad de centrifugar y separar la sal sólida de la suspensión. La suspensión se introduce a continuación en un tanque de recirculación de anolitos, en el que se puede introducir un ácido mineral, como el ácido clorhídrico (producido a partir de gases de cloro e hidrógeno). Desde el tanque de recirculación de anolito, la suspensión se introduce en el compartimiento del ánodo. Este proceso no es necesario cuando la célula cloro-alcalina utiliza un diafragma en lugar de una membrana.

50 Volviendo ahora a la planta de cogeneración 120, la planta de cogeneración 120 utiliza cualquier fuente de combustible adecuada 160 para generar energía 170 y desperdiciar calor 180 (p.ej., vapor). La energía 170 se emplea en el funcionamiento de la unidad de uno o más entre molinos 108, planta de proceso 112 y planta electroquímica de generación de ácido 116. Tal como se podrá apreciar, "cogen" o cogeneración utiliza un motor térmico o una central eléctrica para generar simultáneamente tanto electricidad como calor útil. Aunque se puede utilizar cualquier planta de cogeneración, las plantas comunes de cogeneración incluyen plantas de cogeneración con turbina de gas que utilizan el calor residual del gas de combustión de las turbinas de gas, plantas de cogeneración con motor de gas que utilizan un motor de gas recíproco, centrales eléctricas de ciclo combinado adaptadas para cogeneración, plantas de cogeneración con turbina de vapor que utilizan el sistema de calefacción como condensador de vapor para la turbina de vapor y células de combustible de carbonato fundido que tienen un escape caliente que es adecuado para el calentamiento. Las plantas de cogeneración más pequeñas utilizan normalmente un motor recíproco o Stirling. Se retira el calor del escape y del radiador.

65 La fuente de combustible 160 puede ser cualquier fuente de combustible de combustión adecuada, incluyendo gas natural comprimido o licuado, carbón, metano, petróleo, gas licuado de petróleo, combustible diésel, queroseno, carbón, propano, otros combustibles fósiles, materiales radiactivos (p.ej., uranio), y fuentes de combustibles

alternativos, como biodiesel, bioalcohol (metanol, etanol y butanol), hidrógeno, HCNG, nitrógeno líquido, aire comprimido, metano no fósil, gas natural no fósil, aceite vegetal y fuentes de biomasa.

5 El calor residual 180 se puede proporcionar directamente a una o más de las operaciones de la unidad, como flotación, lixiviación y similares, a través de un bucle de intercambio de calor, que hace circular el calor residual 180 desde la planta de cogeneración 120 a través de un bucle de intercambio de calor en contacto térmico con el material en la operación de unidad para su calentamiento. Alternativamente, un medio de intercambio de calor intermedio puede recoger el calor residual 180 por medio de un primer bucle de intercambio de calor, del calor residual 180 y proporcionar la energía térmica al material para su calentamiento por medio de un segundo bucle de intercambio de calor.

10 A continuación, se explicará el funcionamiento de la planta industrial 100 con respecto a varias realizaciones ilustrativas.

15 Haciendo referencia a la Figura 1, se introduce el material de alimentación que contiene metal valioso 104 en el molino 108 para producir un material molido 122. En una configuración de proceso, la materia de alimentación 104 comprende uno o más minerales que contienen tierras raras, que se trituran y muelen. El material molido se somete a una flotación directa, a una temperatura elevada (que puede oscilar dentro del intervalo de aproximadamente 30 a aproximadamente 70 °C) y se utilizan vaporizadores, colectores, activadores y/o depresores adecuados conocidos entre los expertos en la materia, para producir un concentrado (o material molido 120) que comprende al menos la mayor parte de los minerales y relaves de tierras raras. Por lo general, los relaves son adecuados para su eliminación y están sustancialmente desprovistos de tierras raras.

20 La planta de cogeneración 120 proporciona energía a los agitadores de las células de trituración y flotación y el calor residual 180, normalmente en forma de vapor, al material molido en suspensión antes de la operación de flotación.

25 Se proporciona el material molido 122, o fracción concentrada, a la planta de proceso 112 para su posterior procesamiento.

30 En una configuración de proceso común para la recuperación de metal valioso, 122 se somete a lixiviación en bateas o en pilas el material molido con un ácido mineral, generalmente con una solución acuosa de ácido clorhídrico, para disolver el metal valioso y formar una solución de lixiviación cargada que comprende la mayor parte del metal valioso en la fracción concentrada. Se somete la solución de lixiviación cargada a extracción con disolvente o intercambio iónico para eliminar al menos la mayor parte del metal valioso disuelto de la solución y formar una resina cargada que contiene el metal valioso extraído y una solución de lixiviación estéril para su reciclado en la operación de lixiviación. La resina cargada se pone en contacto con una solución de separación para disolver al menos la mayor parte del metal valioso extraído, formando una resina estéril para su reciclado para la etapa de extracción con solvente y una solución de separación cargada que contiene al menos la mayor parte del metal valioso. Se separan los metales valiosos disueltos de la solución de separación cargada, como por ejemplo por precipitación, extracción de solvente adicional o extracción por transferencia de fase (como, por ejemplo, con un agente de transferencia de fase que contiene nitrógeno), para formar una solución de separación estéril para su reciclado para la etapa de extracción y un material que contiene metal valioso separado.

35 40 45 La planta de cogeneración 120 proporciona energía 170 a las bombas y otros equipos de proceso en la planta de proceso 112 y calor residual 180, según sea necesario, a las operaciones de la unidad apropiada. En una configuración, la solución lixiviante y/o de separación incluye ácido clorhídrico y las operaciones de la unidad mencionadas de la planta de proceso 112 producen una solución salina subproducto que, en algunas aplicaciones, es una solución de salmuera ácida. Tal como se señaló, esta solución se puede reciclar a los circuitos de tratamiento primario y secundario para su purificación antes de su introducción a la unidad electroquímica de generación de ácido para generar más ácido 142 y otros productos 140. Los circuitos de tratamiento primario y secundario tratan la solución de sal de subproducto, tal como se ha indicado, para extraer al menos la mayor parte de los cationes polivalentes antes de introducir la solución de sal de subproducto tratada o purificada en la unidad electroquímica de generación de ácido.

50 55 60 65 En la planta electroquímica de generación de ácido 116, la solución de sal de subproducto se convierte, tal como se ha indicado, en sosa cáustica, hipoclorito de sodio, gas hidrógeno y gas de cloro. El gas de hidrógeno y el gas de cloro se hacen reaccionar térmicamente para producir ácido clorhídrico 142 para su reciclado para la planta de proceso 112. Dado que se pierde una porción del gas de hidrógeno y existe un desequilibrio estequiométrico sustancial (véanse las ecuaciones 1-6 anteriores) entre el gas de hidrógeno y el gas de cloro, una porción del gas de cloro se puede utilizar para fabricar lejía para la venta. Alternativamente, el gas de cloro se puede vender para otras aplicaciones, como la fabricación de disolventes clorados o compuestos orgánicos clorados. De esta manera, se mantiene en el proceso un equilibrio estequiométrico aproximado entre el hidrógeno y el gas de cloro. La planta de cogeneración 120 proporciona energía 170 y calor residual 180 (normalmente en forma de vapor) para las operaciones de unidad apropiadas en la planta electroquímica de generación de ácido 116. El agua subproducto 128 de la planta 116 se recicla para la planta de cogeneración 120, el molino 108 y la planta de proceso 112.

Haciendo referencia a la Figura 2, a continuación, se explica una segunda realización.

5 Se muele el material que contiene metal valioso (soluble en ácido) 104 en el molino 108. En el molino, se tritura el material 104 con trituradoras húmedas y/o secas y molinos en un circuito abierto o cerrado, para producir un material triturado (no se muestra). Por lo general, se concentra el material triturado, como por ejemplo a través de técnicas de flotación o separación por tamaño o peso, para producir un concentrado 200, que generalmente se encuentra en forma de una suspensión.

10 Se introduce el concentrado (suspensión) 200 en la planta del proceso 112. En la planta del proceso 112, el concentrado 220 se lixivia en una batea o pila (etapa 204), biológica y/o químicamente, mediante una solución de lixiviación (no se muestra) que comprende un mineral ácido para disolver al menos la mayor parte del metal valioso en la solución de lixiviación para formar una solución de lixiviación cargada 208. La solución de lixiviación cargada 208 se separa opcionalmente (etapa 212) para producir un material estéril en metal valioso 132, una solución de sal estéril en metal valioso 216 y una valiosa solución rica en metal valioso 220. La solución rica en metal valioso 220 incluye al menos la mayor parte del metal valioso disuelto en la solución de lixiviación cargada.

20 En una configuración, la separación incluye un circuito espesante/de lavado, como por ejemplo, un circuito de decantación a contracorriente, para eliminar el material estéril en metal valioso 132 en fase sólida de la fase líquida rica en metal valioso (no se muestra). Tal como se apreciará, pueden emplearse otras técnicas de separación líquido/sólido, como filtración, cribado, ciclones y otras técnicas de separación por peso o tamaño.

25 A continuación, se somete a sorción la fase líquida rica en metal valioso se somete (como por ejemplo, utilizando una resina de intercambio iónico o quelante) o filtración por membrana para eliminar al menos la mayor parte del metal valioso de la fase líquida y formar una valiosa solución de lixiviación estéril para reciclar hasta la valiosa etapa de disolución del metal 204. El absorbente puede ser una resina de intercambio iónico o quelante, un medio poroso (por ejemplo, carbón activado, zeolitas y otros medios porosos) y similares. Aunque se ha explicado la separación por sorción y membrana haciendo referencia a la eliminación de un metal valioso seleccionado u objetivo, debe entenderse que también se puede utilizar la separación de sorción y/o membrana, además de o en lugar de la absorción significativa del metal objetivo, en separación 212 para eliminar las impurezas, como otros metales valiosos o sin valor, purificando así la solución de lixiviación cargada que contiene metal valioso objetivo.

35 El metal valioso objetivo absorbido se separa del absorbente (no se muestra) con una solución de separación (como un eluyente) mediante un cambio (en relación con la solución de lixiviación cargada) en la temperatura y/o el pH (que cambia la preferencia por el absorbente del metal valioso objetivo) para formar una solución de separación rica en metal valioso (no se muestra) y un absorbente separado para el contacto con la solución de lixiviación cargada 208.

40 La solución de separación rica en metal valioso objetivo se forma en un producto metálico valioso (no se muestra) (operación 136) y una solución de sal de subproducto 224. La formación de productos metálicos valiosos puede ser, por ejemplo, por electrólisis o electrodeposición, precipitación (que, por ejemplo, forma un sulfuro u óxido de metal diana), sorción (como por ejemplo el uso de carbón activado), filtración con membrana, cementación y/o amalgamación.

45 En el molino 108 y la planta de proceso 112, existen varios procesos para recuperar metales de tierras raras como metales valiosos.

50 Una configuración de proceso, que es particularmente aplicable a la bastnasita, oxida selectivamente las tierras raras. El cerio se separa después de la oxidación de cerio (III) en cerio (IV), lo que simplifica la posterior separación de los lantánidos menos abundantes. La oxidación tiene lugar cuando se calienta la bastnasita en presencia de oxígeno molecular a una temperatura normalmente de al menos aproximadamente 500 °C e incluso más normalmente de al menos aproximadamente 600 °C o cuando se secan hidróxidos de tierras raras en presencia de oxígeno molecular a una temperatura, por lo general, en el intervalo de aproximadamente 120 a aproximadamente 130 °C. El cerio (IV) se separa de las tierras raras trivalentes por disolución selectiva de las tierras raras trivalentes con ácido diluido o por disolución completa de las especies trivalentes con ácido concentrado, seguido de la precipitación selectiva del hidróxido cérico o la extracción del cerio (IV) con solvente, tal como se indica a continuación. En soluciones acuosas, el cerio (III) se oxida en cerio (IV) por electrólisis o tratamiento con peróxido de hidrógeno o hipoclorito de sodio. A continuación, tiene lugar la precipitación de óxido de cerio hidratado cuando el pH se ajusta generalmente a un pH de al menos aproximadamente pH 3 e incluso más generalmente oscila entre aproximadamente pH 3 y aproximadamente pH 7.

60 Otra configuración de proceso para la recuperación de tierras raras se establece en las patentes estadounidenses 5.207.995 y 5.433.931. El proceso es particularmente útil en la recuperación de tierras raras de bastnasita. En el proceso, se muele un mineral de tierras raras a un tamaño P₉₀ de 100 mallas (Tyler) (o una mediana o media común o tamaño P₉₀ que oscila entre aproximadamente 1 y aproximadamente 100 micrómetros e incluso más generalmente entre aproximadamente 5 y aproximadamente 25 micrómetros). El mineral molido se hace flotar para formar un concentrado de tierras raras (que comprende la mayor parte de la bastnasita en el mineral de tierras raras con el

5 cuarzo, la barita, la calcita y la estrontianita que se separan en los relaves). El concentrado es normalmente de al menos aproximadamente 25 % en peso e incluso más normalmente oscila entre aproximadamente 35 y aproximadamente 75 % en peso de tierras raras. El concentrado se somete a una primera lixiviación ácida con ácido clorhídrico diluido (pH aproximadamente de 1,0) para eliminar algunos de los constituyentes alcalinotérreos del concentrado y el mineral lixiviado calcinado. El calcinado es normalmente de aproximadamente 400 °C a aproximadamente 800 °C en presencia de oxígeno molecular para convertir el mineral de fluorocarbonato en una mezcla de fluoruros y óxidos y oxidar el cerio en cerio (IV). El mineral calcinado se somete a una segunda lixiviación ácida con una solución de ácido clorhídrico más concentrada (que generalmente comprende de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 0,5 N a aproximadamente 0,2 N de ácido clorhídrico) para extraer los constituyentes alcalinotérreos restantes y el cerio separado de otros óxidos de tierras raras. . A continuación, se trata el mineral con una tercera lixiviación ácida con una solución de ácido clorhídrico aún más concentrada (p.ej., generalmente al menos aproximadamente 25 % en peso, más generalmente de aproximadamente 35 a aproximadamente 75 % en peso, e incluso más generalmente de aproximadamente 40 a aproximadamente 50 % en peso de ácido clorhídrico) para solubilizar los valores de cerio para su posterior procesamiento. La solución de lixiviación cargada normalmente incluye al menos la mayor parte del contenido de tierras raras del concentrado de tierras raras e incluso más normalmente incluye de aproximadamente 25 a aproximadamente 95 % en peso de tierras raras.

20 En otra configuración de proceso utilizada para bastnasita, el concentrado de tierras raras se lixivia con ácido clorhídrico diluido o concentrado para disolver, al menos parcialmente, las tierras raras, que se combinan con el flúor del mineral. El residuo de fluoruro- tierras raras mixto se descompone utilizando soda cáustica a una temperatura que oscila generalmente entre aproximadamente 100 y aproximadamente 300 °C. Los hidróxidos de tierras raras resultantes se lixivian con ácido clorhídrico diluido o concentrado. En otra versión del proceso, se puede utilizar ácido sulfúrico diluido o concentrado, en lugar de ácido clorhídrico, para disolver el residuo a una temperatura que oscila generalmente entre aproximadamente 200 y aproximadamente 500 °C. Las tierras raras disueltas se recuperan después como sulfatos solubles en agua. Las impurezas polivalentes, como el hierro, se eliminan por neutralización del pH.

30 En otra configuración de proceso, las tierras raras están presentes en monacita y se recuperan por digestión industrial utilizando soda cáustica. El contenido de fosfato del mineral se recupera como fosfato trisódico y las tierras raras como hidróxidos de tierras raras. El lixiviante contiene generalmente de aproximadamente 25 a aproximadamente 75 % en peso de solución de hidróxido de sodio o potasio a una temperatura que oscila entre aproximadamente 125 a aproximadamente 200 °C. El precipitado resultante de tierras raras e hidróxido de torio se disuelve en ácido clorhídrico y/o nítrico, se procesa para eliminar al menos la mayor parte del torio y otros elementos que no son tierras raras y se procesa para recuperar las tierras raras individuales.

35 En otra configuración de proceso, las tierras raras están presentes en loparita y se recuperan a través de una técnica de cloración. Esta técnica se lleva a cabo utilizando cloro gaseoso a una temperatura que oscila generalmente entre aproximadamente 500 y aproximadamente 1.000 °C en presencia de carbono. Los cloruros volátiles se separan del cloruro condensado de las tierras raras de calcio-sodio y el precipitado resultante se disuelve en agua. Se recuperan las tierras raras disueltas a través de técnicas adecuadas.

45 En otra configuración de proceso, la tierra rara está presente en loparita y se recupera a través de una técnica de sulfatación. Esta técnica se lleva a cabo utilizando una solución de ácido sulfúrico (que tiene normalmente de aproximadamente 50 a aproximadamente 95 % en peso de ácido sulfúrico) a una temperatura que oscila entre aproximadamente 100 y aproximadamente 250 °C en presencia de sulfato de amonio. El producto se lixivia con agua, al tiempo que los sulfatos dobles de las tierras raras permanecen en el residuo. Los sulfatos de titanio, tantalio y niobio se transfieren a la solución. El residuo se convierte en carbonatos de tierras raras y luego se disuelve y se aísla a través de técnicas adecuadas del ácido nítrico.

50 En las configuraciones de proceso anteriores, las tierras raras concentradas se pueden recuperar a través de cualquiera entre una serie de técnicas diferentes. En una configuración, las tierras raras concentradas están separadas por intercambio iónico. Por ejemplo, los complejos de tierras raras dependientes del pH se forman con eluatos de ácido cítrico o aminopolicarboxilato (por ejemplo, ácido etilendiaminotetraacético (EDTA) y ácido hidroxietilendiaminotriacético (HEEDTA). Se prefieren las resinas desprovistas de fosfato para evitar la intoxicación con tierras raras de la resina debido a la elución incompleta de la resina. Las tierras raras se recuperan por elución utilizando una solución concentrada de una sal monovalente, como por ejemplo cloruro de amonio o cloruro de sodio. Si se agrega un agente que forma complejo que presenta afinidades significativamente diferentes para los distintos lantánidos al eluyente, tiene lugar una separación. En otra configuración, los compuestos solubles en aceite separan las tierras raras por extracción líquido-líquido utilizando agentes de extracción ácidos, básicos y/o neutros. Los agentes de extracción ácidos, básicos y neutros típicos incluyen ácidos carboxílicos, ácidos organofosforados y sus ésteres, sales de tetraalquil amonio, alcoholes, éteres y cetonas. En otra configuración, los haluros de tierras raras se reducen a metales por reacción de metales más electropositivos, como calcio, litio, sodio, potasio y aluminio. En otra configuración, se utiliza la reducción electrolítica para producir metales lantánidos ligeros, incluyendo didimio (una mezcla Nd-Pr). En otra configuración, se utiliza la destilación fraccionada para recuperar y separar las tierras raras. En otra configuración, se utiliza la fusión de zonas para recuperar y separar las tierras

raras. Debido a la naturaleza altamente electropositiva de las tierras raras, se pueden formar las tierras raras a partir de soluciones acuosas por electrolisis de sales fundidas o reducción metalotérmica.

5 La solución de sal de subproducto 224 y la solución de sal 216 pueden incluir cada una de ellas diversas impurezas polivalentes, incluyendo una o más entre: más de aproximadamente 20 ppb de calcio divalente, más de aproximadamente 20 ppb de magnesio divalente, más de aproximadamente 100 ppb de estroncio divalente, más de aproximadamente 500 ppb de bario divalente, más de aproximadamente 100 ppb de aluminio trivalente, más de aproximadamente 1 ppm de hierro trivalente, más de aproximadamente 15 ppm de mercurio divalente, más de aproximadamente 10 g/l de anión sulfato divalente, más de aproximadamente 10 ppm de sílice, más de
10 aproximadamente 400 ppb de flúor monovalente, más de aproximadamente 100 ppm de núclidos radiactivos (por ejemplo, radio, uranio y torio) y su descendencia, y más de aproximadamente 10 ppb de níquel divalente. Algunas de las impurezas pueden estar presentes en concentraciones relativamente altas hasta sus límites de solubilidad.

15 La solución de sal de subproducto 224 se combina con la solución de sal 216 y la solución combinada 228 se somete opcionalmente a purificación de contaminantes inorgánicos (etapa 232) para formar una primera solución purificada 236. Aunque se puede emplear cualquier técnica de eliminación de contaminantes, la eliminación de contaminantes inorgánicos puede ser por saturación, precipitación (como por ejemplo con hidróxido de sodio o potasio, óxido o carbonato), clarificación, filtración (como por ejemplo filtración con membrana), sorción (como por ejemplo uso de una resina de intercambio iónico o quelante (por ejemplo, resinas que tienen grupos funcionales de tipo aminometilfosfónico, iminodiacético o tiol), carbón activado, zeolitas, alúmina, alúmina de sílice y similares),
20 electrólisis, decoloración, cementación y amalgamación). En una configuración, al menos la mayor parte de las impurezas inorgánicas polivalentes disueltas, como calcio, magnesio, hierro y otras impurezas, se eliminan por precipitación como óxidos, carbonatos y/o hidróxidos. Esto se lleva a efecto, normalmente, utilizando precipitantes que tienen un catión monovalente, como carbonato de sodio e hidróxido de sodio. Las impurezas precipitadas se eliminan o separan de la fase líquida a través de un circuito de espesamiento, cribado, filtración, ciclones y similares. En una configuración, se elimina al menos la mayor parte de las impurezas inorgánicas polivalentes disueltas mediante una resina de intercambio de iones o quelante. Cuando el metal valioso es una tierra rara, la resina debe estar sustancialmente desprovista de grupos fosfato para evitar la "intoxicación" de la resina por la elución incompleta de la tierra rara. En una configuración, se extraen el sulfato y otros aniones polivalentes por refrigeración y cristalización, cristalización evaporativa y/o precipitación del contaminante por adición de sal.
25
30

La primera solución purificada 236 se somete opcionalmente a la extracción de contaminantes orgánicos (etapa 240) para formar una segunda solución purificada 244. Aunque se puede emplear cualquier técnica de extracción de contaminantes para extraer al menos la mayor parte de los compuestos orgánicos de la primera solución purificada 236, la extracción de contaminantes orgánicos se realiza generalmente a través de uno o más entre destilación al vacío, pervaporación, extracción con vapor, sorción (como el uso de una resina de intercambio iónico o quelante) y filtración por membrana.
35

La segunda solución purificada 244 se somete opcionalmente a la extracción de iones traza (etapa 248) para extraer al menos la mayor parte de los iones polivalentes restantes y formar una tercera solución purificada 252. La etapa 248 es, en efecto, una operación de pulido. Aunque es posible utilizar cualquier técnica (incluyendo las que se han explicado en relación con la etapa 232) para extraer los iones polivalentes restantes, un mecanismo de pulido común es la sorción (como, por ejemplo, el uso de una resina de intercambio iónico o quelante) de las impurezas inorgánicas polivalentes restantes. La tercera solución purificada 252 debe tener un nivel satisfactorio de impurezas para el tipo de generación electroquímica de ácido empleado en particular. En una configuración, la tercera solución purificada 252 tiene una sal en su saturación (a la temperatura y presión de funcionamiento del proceso), que generalmente oscila entre aproximadamente 23 y aproximadamente 28% en peso de sal disuelta en agua.
40
45

La Figura 3 presenta una configuración particular para purificar la solución combinada 228 que es particularmente aplicable a los procesos de recuperación de metales de tierras raras.
50

En una primera etapa de precipitación de impurezas 304, se agrega una base, como soda cáustica, a la solución combinada 228, que normalmente tiene un pH típico de no más de aproximadamente pH 8, para aumentar el pH a un pH típico de al menos aproximadamente pH 9. Algunas de las impurezas catiónicas polivalentes, concretamente, tierras raras trivalentes, metales alcalinotérreos divalentes, estroncio divalente, bario divalente, níquel divalente y aluminio trivalente, forman precipitados de carbonato. El hierro trivalente normalmente no precipita en la primera etapa de precipitación.
55

En una segunda etapa, la precipitación de las impurezas 308, se pone en contacto una base más fuerte, como hidróxido de sodio, con la solución combinada 228 para aumentar aún más el pH a un pH típico de al menos aproximadamente pH 10, e incluso más normalmente al menos aproximadamente pH 11. Precipitan como hidróxidos más impurezas catiónicas polivalentes, concretamente, tierras raras trivalentes, metales alcalinotérreos divalentes, estroncio divalente, bario divalente, hierro trivalente, níquel divalente y aluminio trivalente. Después de la primera y la segunda etapa, normalmente al menos la mayor parte, incluso más normalmente al menos aproximadamente el 75 %, e incluso más normalmente al menos aproximadamente el 90 % de los cationes y aniones polivalentes están en forma de precipitados.
60
65

- Después de la segunda etapa de precipitación 308, se pone en contacto la solución salina combinada 228 con un coagulante y floculante y se somete a separación líquido/sólido en la etapa 312 a través de una técnica adecuada. Entre las técnicas adecuadas se incluyen técnicas de separación de tamaño y/o peso, como filtración, ciclación, decantación por gravedad, decantación, espesamiento y combinaciones de los mismos, para extraer generalmente la mayor parte, incluso más generalmente al menos aproximadamente el 75 %, e incluso más generalmente al menos aproximadamente el 95 % de los precipitados de la solución 228.
- Tras la separación líquido/sólido, puede ajustarse el pH de la solución combinada 228 seguido de contacto, en la etapa 316, de la solución con el pH ajustado con un absorbente para eliminar al menos la mayor parte de la materia orgánica. El absorbente utilizado generalmente es carbón activado. La materia orgánica incluye generalmente la extracción con disolventes disueltos o resinas de intercambio iónico, tensioactivos, reactivos de flotación (por ejemplo, colectores y agentes de vaporización), coagulantes y floculantes. En una aplicación, se reduce el pH de la solución combinada 228 por adición de ácido mineral a un pH generalmente de no más de aproximadamente pH 8.
- A continuación, se somete la solución 228 en la etapa 324 a la extracción por intercambio iónico de al menos la mayor parte de los cationes de valencia trivalente y superior restantes. La resina utilizada generalmente tiene un grupo funcional de tipo iminodiacético.
- La solución 228 se pasa después a través de un lecho mixto de resinas de intercambio aniónico y catiónico para extraer al menos la mayor parte de los cationes divalentes restantes y los aniones polivalentes, como los sulfatos (SO_4^{2-}) y los nitratos (NO_3^{2-}). La resina de intercambio catiónico utilizada generalmente tiene un grupo funcional aminometilfosfónico. Los iones de sulfato y nitrato son fuertemente atraídos por la mayor parte de las resinas de intercambio aniónico de base fuerte. Entre los ejemplos de resinas de intercambio aniónico se incluyen resinas de poliestireno (p.ej., Amberlite IRA-400, 402, 404, 900 y 996™ de Aldrich, Duolite A-101D™, Ionac ASB-1 o 2™ e Ionac SR-7™ y Lewatit OC-1950™), resinas poliacrílicas (p. ej., Amberlite IRA-458 y 958™), resinas de piridina (p. ej., Reillex HPQ™, BI™ y DP-1™) y copolímeros de estireno-divinilbenceno que o bien se han sulfonado para formar intercambiadores de cationes fuertemente ácidos o bien se han aminado para formar intercambiadores de aniones fuertemente básicos o débilmente básicos.
- El ordenamiento de las resinas de grupo iminodiacético o grupo funcional aminometilfosfónico en el tren de tratamiento permite la extracción de al menos la mayor parte de los cationes de valencia trivalente o superior que quedan con el grupo funcional de tipo iminodiacético antes de la eliminación de los cationes divalentes con el grupo funcional aminometilfosfónico. Tal como se ha señalado, los cationes trivalentes y de valencia superior, particularmente las tierras raras trivalentes, pueden intoxicar el grupo funcional aminometilfosfónico a través de la elución incompleta de dichos cationes.
- Debido a que una parte sustancial, y en algunos casos al menos la mayor parte, del flúor en la solución combinada 228 no se ha extraído a través de las etapas de purificación anteriores y dado que el flúor puede dañar los electrodos de platino del sistema de generación electroquímica de ácido, normalmente, en la etapa 322, se extrae al menos la mayor parte, e incluso más normalmente al menos aproximadamente el 85 %, del flúor a través de una técnica adecuada. Una técnica es extraer el flúor haciendo pasar la solución 228 a través de una columna de pulido de óxido de aluminio. Otra técnica es extraer el flúor haciendo pasar la solución 228 a través de una columna que contiene tierras raras. La columna contiene partículas que contienen tierras raras que pueden tener soporte o no. Las partículas contienen principalmente, en peso y en moles, compuestos de tierras raras. Una partícula de tierras raras preferente se compone, en peso y en moles, principalmente de compuestos de cerio (III), (IV), o una mezcla de los mismos. Expresado de otra forma, el componente de tierras raras de las partículas que contienen tierras raras es principalmente cerio.
- Por último, se hace pasar la solución 228 a través de una columna de pulido para eliminar al menos la mayor parte de los cationes restantes y formar la tercera solución purificada 252. Una columna de pulido común comprende zeolitas.
- En otra configuración, las diversas separaciones se efectúan utilizando filtros de membrana aplicados a la solución 228 antes o después de la primera y la segunda etapa de precipitación 304 y 308. Por ejemplo, después de la extracción de las impurezas precipitadas 312, se pasa primero la solución 228 a través de una membrana de microfiltración y/o ultrafiltración para extraer en un primer retenido al menos la mayor parte de los sólidos suspendidos y coloidales y contaminantes orgánicos y formar un primer permeado que comprende al menos la mayor parte de los iones inorgánicos, y se pasa el primer permeado a través de una membrana de ósmosis inversa de ultrafiltración, nanofiltración y/o permeable para extraer en un segundo retenido al menos la mayor parte de los iones polivalentes en la solución 228 y pasar en un segundo permeado al menos la mayor parte de los iones monovalentes en la solución 228. El segundo permeado se somete opcionalmente a un pulido para extraer al menos la mayor parte de los iones polivalentes restantes y/o iones monovalentes no deseados, particularmente flúor.
- Independientemente de las técnicas de purificación empleadas en particular, la tercera solución purificada 252 normalmente no tiene más de aproximadamente 20 ppb de calcio y magnesio divalentes, no más de aproximadamente 100 ppb de estroncio divalente, no más de aproximadamente 500 ppb de bario divalente, no más

de aproximadamente 100 ppb aluminio trivalente, no más de aproximadamente 1 ppm de hierro trivalente, no más de aproximadamente 15 ppm de mercurio divalente, no más de aproximadamente 10 g/l de anión de sulfato divalente, no más de aproximadamente 10 ppm de sílice (en presencia de calcio divalente y aluminio trivalente), no más de aproximadamente 400 ppb de yodo monovalente (en presencia de bario divalente) y no más de aproximadamente 10 ppb de níquel divalente. En algunas aplicaciones, cada impureza en la tercera solución purificada 252 está presente en una concentración de no más de aproximadamente 1 ppm.

Las etapas de purificación anteriores se llevan a cabo normalmente para mantener al menos la mayor parte, incluso más normalmente al menos aproximadamente el 75 %, e incluso más normalmente al menos aproximadamente el 95 % del catión y el anión de la sal (p.ej., ion de sodio e ion de cloro) en solución. Por lo tanto, las diversas etapas se realizan de forma selectiva para extraer los contaminantes polivalentes y orgánicos, al mismo tiempo que se evita la eliminación de los componentes de la sal. Expresado de otra forma, las resinas de intercambio catiónico y aniónico y los absorbentes mencionados, en las condiciones de la solución 228, generalmente tienen una afinidad limitada o nula con respecto a los iones de sodio o de cloro (cuando la sal es cloruro de sodio).

Si es necesario, la tercera solución purificada 252 puede someterse a una concentración de sal (etapa 256) para ajustar la salinidad de la solución 252 a un nivel adecuado para la generación electroquímica de ácido. El concentrador de sal puede incluir evaporadores de efectos múltiples, recompresores de vapor de bajo consumo, recompresores y combinaciones de los mismos. Si es necesario, el pH de la tercera solución purificada 252 se realiza utilizando un ácido o base producido a través de la operación de generación electroquímica de ácido 280.

Se introduce la tercera solución purificada 252 en la operación de generación de ácido electroquímico 280 para convertir la sal en una mezcla deseada de los productos finales a los que se hace referencia. En la configuración de la Figura 2, los productos finales son una solución acuosa de ácido mineral 260 y una solución acuosa de hidróxido de sodio 264. Se dirige la solución acuosa de ácido mineral 260 a la operación de disolución de metal valioso 204. Se dirige la solución acuosa base 264 a operaciones de separación y formación de producto 212 y 136, según sea necesario. Se agrega, según sea necesario, solución salina adicional (fresca) 268, como, por ejemplo, agua de superficie, agua municipal, agua industrial, vapor condensado, agua de mar, salmuera o agua salina producida sintéticamente, según sea necesario, para reemplazar las correspondientes pérdidas en las distintas operaciones de la unidad.

Las soluciones ácidas y básicas pueden concentrarse con concentradores opcionales 278 y 272, respectivamente, para producir las concentraciones deseadas de ácido o base. Normalmente, las soluciones ácidas y básicas tendrán concentraciones de ácido y base, respectivamente, de no más de aproximadamente 90, incluso más normalmente no más de aproximadamente 75, e incluso más normalmente no más de aproximadamente 50 % en peso. Como ejemplos de concentradores pueden citarse evaporadores y columnas de destilación. En algunas aplicaciones, las soluciones ácidas o básicas pueden requerir dilución para producir niveles de concentración apropiados.

Se puede ajustar el pH de la solución básica en la operación 282 utilizando un ajustador de pH adecuado, como, por ejemplo, un ajustador de pH ácido o pH básico, según sea necesario. Normalmente, el ajustador de pH básico es hidróxido de sodio o potasio producido durante la generación de ácido electroquímico 116.

Aunque no se muestra, puede ser necesario suministrar gas hidrógeno adicional para compensar las pérdidas de hidrógeno durante el proceso.

Se puede mantener el equilibrio hídrico del proceso a través de una etapa de evaporación de efectos múltiples. Esto tiene lugar en el punto del circuito del proceso en el que la sal tiene probabilidad de precipitar debido a la súper saturación. La sal precipitada se puede reciclar de nuevo para la operación de generación electroquímica de ácido 280.

Ejemplos

Ejemplo A

El Ejemplo A fue una determinación de un proceso de precipitación e intercambio de iones en varias etapas para extraer los cationes divalentes y trivalentes antes de un proceso de separación de sal. Las Figuras 4 y 5 muestran respectivamente las disminuciones de los cationes alcalinotérreos divalentes (específicamente, magnesio, calcio, estroncio y bario) y trivalentes (lantano, cerio, praseodimio, neodimio, samario y hierro) después de cada una de las etapas de precipitación e intercambio iónico.

M1 es la primera etapa de precipitación (Fig. 3) en la que se puso en contacto una solución de sal (como la solución de sal de subproducto 224, la solución de sal estéril en metal valioso 216 o la combinación de las mismas (solución combinada 228) tal como se ha descrito), con un pH de aproximadamente pH 7, con una solución de carbonato de sodio con un pH de aproximadamente pH 9,5 para formar una suspensión de carbonato de metal. La disolución del carbonato de sodio en agua con agitación formó la solución de carbonato de sodio. La suspensión de carbonato metálico tenía precipitados de carbonato metálico dispersados en agua salada. Los carbonatos metálicos

normalmente precipitados son carbonato de lantano, carbonato de cerio, carbonato de praseodimio, carbonato de neodimio, carbonato de samario, carbonato de magnesio, carbonato de estroncio, carbonato de bario, carbonato de calcio, carbonato de plomo, carbonato de uranio y carbonato de aluminio.

5 M2 es la segunda etapa de precipitación (Fig. 3) en la que se puso en contacto la suspensión de carbonato de metal con una solución de hidróxido de sodio que tenía aproximadamente 8% en peso de NaOH para aumentar aún más el pH a un pH de aproximadamente pH 11 a aproximadamente pH 2 y, además, hacer precipitar en forma de hidróxidos cualquiera de los metales identificados (como lantano, cerio, praseodimio, neodimio, samario, magnesio, el estroncio, bario, calcio, plomo, uranio y aluminio) que queden en la solución.

10 M3 es la tercera etapa de precipitación (Fig. 3) en la que se puso en contacto un coagulante, como el alumbre ($Al_2(SO_4)_3$), con los carbonatos e hidróxidos metálicos (en adelante, sólidos metálicos). El contacto del coagulante con los sólidos metálicos floculó y/o aumentó el tamaño de partícula de los sólidos metálicos, aumentando así la eficiencia de separación de los sólidos metálicos de la fase líquida de la solución. La fase líquida contenía NaCl, compuestos orgánicos y cantidades reducidas de cationes divalentes y trivalentes en comparación con la solución de sal (Figs. 4 y 5). La coagulación y la floculación en una solución de alta concentración de sal son difíciles. Sin embargo, preferentemente, se extraen sustancialmente los iones divalentes y trivalentes y/o sólidos antes de realizar un proceso cloro-alkalino. Se añadió ácido clorhídrico (aproximadamente 18 % en peso de HCl) a la corriente acuosa para ajustar el pH a aproximadamente pH 7.

20 Se filtró la corriente acuosa con el pH ajustado y pasó a través de un filtro de carbón activado antes de poner en contacto la corriente acuosa con una primera resina de intercambio de iones IX1, IX1 (Fig. 3). La primera resina de intercambio de iones fue una resina de función iminodiacético distribuida con el nombre comercial Amberlite IRC-748i de Rohm & Haas para formar una primera solución de intercambio iónico con un menor contenido de cationes divalentes y trivalentes en comparación con la corriente acuosa de pH ajustado (Figs. 4 y 5).

30 Se puso en contacto la primera solución de intercambio iónico con una segunda resina de intercambio de iones IX2 (Fig. 3) para formar una segunda solución de intercambio de iones que tenía un menor contenido de iones divalentes y trivalentes en comparación con la primera solución de intercambio de iones (Figs. 4 y 5). La segunda resina de intercambio iónico es una resina con función aminometilfosfónico distribuida con el nombre comercial Amberlite IRC-747 por Rohm & Haas.

Ejemplo B

35 El Ejemplo B fue una determinación de la capacidad de carga del catión trivalente en una resina de intercambio iónico quelante (IX1 en la Fig. 3). La resina de intercambio iónico quelante evaluada fue una resina iminodiacética distribuida con el nombre comercial Amberlite IRC-748i de Rohm & Haas. El catión trivalente fue lantano. Se preparó una solución de alimentación de lantano con un pH de aproximadamente pH 4, aproximadamente 50 g/l de NaCl y 83 mg/l de lantano (como $LaCl_3$) disolviendo aproximadamente 400 mg de óxido de lantano (La_2O_3) en ácido clorhídrico (aproximadamente 3,7 ml de HCl 2N). Después de disolver el óxido de lantano, se agregaron aproximadamente 200 gramos de NaCl, se ajustó el pH con NaOH 1N a un pH de aproximadamente 4 y se agregó agua desionizada para formar un volumen final de aproximadamente 4 litros. Se empaquetó una columna con la resina Amberlite IRC-748i. Se pasa la solución de alimentación de lantano a través de la columna empaquetada a una velocidad de aproximadamente 2.05 ml/min, a aproximadamente 21 grados Celsius (ver Figs. 6). Se determinó que la capacidad máxima de catión trivalente de la resina iminodiacética era aproximadamente 117 mg de lantano o aproximadamente 29 mg de lantano por gramo de resina. Se cargó la resina con aproximadamente 108 mg de lantano. Se calculó la carga total determinando el área bajo la curva de ruptura (Fig. 6).

Ejemplo C

50 El Ejemplo C fue una determinación de la capacidad de eliminación del catión trivalente cargado en la resina en IX1 en el Ejemplo B. La resina analizada fue una resina con función iminodiacético distribuida con el nombre comercial Amberlite IRC-748i por Rohm & Haas. El catión trivalente fue lantano. Se cargaron aproximadamente 108 miligramos de lantano en una columna de resina que contenía aproximadamente 4 gramos de Amberlite 748i. Se regeneró la columna cargada de lantano con una solución de ácido clorhídrico que tenía una normalidad de aproximadamente 2,6 N, el caudal de la solución de ácido clorhídrico fue de aproximadamente 2,7 ml/min. Las fracciones se recogieron aproximadamente cada 5 minutos. Las primeras 5 fracciones contenían cantidades detectables de lantano (ver Fig. 7). Las primeras 5 fracciones contenían un total de 104 mg de lantano, que estaba dentro del error experimental de los 108 mg de lantano cargados en la columna. La segunda fracción tuvo la máxima concentración de lantano de aproximadamente 7,5 g/L. Las fracciones más allá de la quinta fracción no tuvieron ningún contenido de cantidades detectables de lantano. SE pudo deducir de este ejemplo que una resina con función iminodiacético cargada con un catión trivalente, como lantano, puede regenerarse con ácido clorhídrico.

Ejemplo D

El Ejemplo D fue una determinación de la capacidad de eliminación de un catión trivalente cargado en una resina en 1X2 del proceso de acabado de salmuera (Fig. 3). La resina analizada fue una resina con función aminometilfosfónico distribuida con el nombre comercial Amberlite IRC-747 por Rohm & Haas. El catión trivalente fue lantano. Se cargaron aproximadamente 88 mg de lantano en una columna de resina que contenía aproximadamente 4 gramos de Amberlite IRC-747. Se regeneró la columna cargada con una solución de ácido clorhídrico que tenía una normalidad de aproximadamente 2,6 N. El caudal de la solución de HCl 2,6 N fue de aproximadamente 1,9 ml/min. Se recogieron 20 fracciones en volumen de la columna. Las fracciones se recogieron aproximadamente cada 5 minutos. Se detectó lantano en cada una de las veinte fracciones de volumen. Si bien aparentemente se cargaron aproximadamente 88 mg de lantano en la columna, aparentemente se descargaron de la columna aproximadamente 117 mg de lantano (Fig. 8). Se achacó esta discrepancia se debía a un error analítico. Más específicamente, se cree que la columna se cargó con una solución de alimentación que contenía 60 mg de lantano/l y no aproximadamente 42 mg de lantano/l. Se habrían cargado aproximadamente 125 mg de lantano en la columna de la solución de 60 mg de lantano/l, lo cual habría coincidido mejor con los 117 mg de lantano descargados de la columna.

Ejemplo E

El Ejemplo E fue una determinación de las condiciones de funcionamiento óptimas para la separación de sal antes de poner en funcionamiento el separador de sal en un modo continuo y en estado estable. Se empleó espectroscopia de emisión atómica por plasma de acoplamiento inductivo (ICP-AES) para verificar la pureza de la alimentación de salmuera. La alimentación de salmuera no tuvo más de aproximadamente 0.5 ppm de divalentes y hierro. Se midió la salinidad del tanque de alimentación con una sonda de conductividad y se encontró que era de aproximadamente 7,8 mmhos. Se calibró la sonda de conductividad frente a 3 patrones de calibración a 5, 50 y 100 g/l de sal, que tenían conductividades de 0,82, 6,84 y 13,21 mmhos, respectivamente. Se hizo la lectura de los niveles de corriente y tensión de la fuente de alimentación de CC del separador de sal. Se hizo circular la solución de alimentación de salmuera a través de una pila de electrodiálisis de membrana bipolar, que es una membrana de intercambio aniónico, membrana de intercambio catiónico y membrana bipolar, juntas, distribución de flujo, electrodos, etc., a aproximadamente 3 litros por minuto (0,8 galones por minuto). Esta velocidad de circulación hizo que cada uno de los tanques de aclarado de agua de alimentación salada, ácido, base y electrodo, respectivamente, tuvieran aproximadamente 12 litros de solución, aproximadamente cada 4 minutos. Los tanques separadores de sal de base y ácido contenían agua desionizada. El tanque de aclarado del electrodo contenía solución de NaOH 2N y la solución de alimentación de salmuera contenía aproximadamente 75 g de NaCl/litro y tenía un pH de aproximadamente pH 2. Después de establecer un caudal constante a través de la pila de membranas y obtener una solución sustancialmente desprovista de burbujas, se activó la fuente de alimentación de CC. Se ajustó la fuente de alimentación de CC para que pasara aproximadamente 16 amperios de corriente a través de la solución de salmuera, al tiempo que se permitía que variara la tensión. La conductividad, corriente, tensión, temperatura de la solución de alimentación y las normalidades ácidas y básicas se determinaron en función del tiempo hasta que el contenido de NaCl de alimentación de salmuera se redujo sustancialmente a aproximadamente cero (Fig. 9). El contenido de NaCl de la alimentación de salmuera se agotó en aproximadamente 3,5 horas. Los compartimentos ácido y básico, respectivamente, tuvieron normalidades finales de aproximadamente 0,8 N HCl y aproximadamente 0,8 N NaOH.

Ejemplo F

El Ejemplo F fue una determinación de la tasa de conversión para una alimentación de sal que contiene aproximadamente 95 gramos de NaCl por litro. Se verificó la alimentación de salmuera en cuanto a su pureza utilizando ICP-AES. La alimentación de salmuera no tenía más de aproximadamente 0,5 ppm de divalentes y hierro. Se midió la salinidad del tanque de alimentación con una sonda de conductividad y se encontró que era de aproximadamente 7,8 mmhos. Se calibró la sonda de conductividad frente a 3 patrones de calibración a 5, 50 y 100 g/L de sal, que tenían conductividades de 0,82, 6,84 y 13,21 mmhos, respectivamente. Se hizo la lectura de los niveles de corriente y tensión de la fuente de alimentación de CC del separador de sal. Se hizo circular la solución de alimentación de salmuera a través de una pila de electrodiálisis de membrana bipolar a aproximadamente 3 litros por minuto (0,8 galones por minuto). Esta tasa de circulación hizo que cada uno de los tanques de aclarado de agua salada de alimentación, ácido, base y electrodo, respectivamente, tuviera aproximadamente 12 litros de solución cada 4 minutos aproximadamente. Los tanques separadores de sal ácida y básica, respectivamente, contenían aproximadamente 0,5 N HCl y aproximadamente 0,5 N NaOH. El tanque de aclarado del electrodo contenía una solución de NaOH 2N y el tanque de alimentación de salmuera contenía aproximadamente 95 g de NaCl/litro y tenía un pH de aproximadamente pH2. Se activó la fuente de alimentación de CC después de establecer un caudal constante a través de la pila de membranas y de que la solución estuviera sustancialmente desprovista de burbujas. La fuente de alimentación de CC se ajustó para que pasara aproximadamente 16 amperios de corriente a través de la solución de salmuera y se permitió que variara la tensión. Al cabo de aproximadamente 30 minutos de funcionamiento, se estabilizó la tensión aplicada y la corriente a aproximadamente 19 voltios y 16 amperios, respectivamente (Fig. 10). Se midieron la conductividad, la corriente, la tensión, la temperatura de la solución de alimentación y las normalidades ácidas y básicas en función del tiempo (Fig. 10). El contenido de NaCl de la

alimentación de salmuera disminuyó durante la electrólisis, de aproximadamente 95 g/l a aproximadamente 17 g/l durante un período de electrólisis de aproximadamente 5 horas. Además, durante el período de electrólisis de 5 horas, se convirtieron aproximadamente 934 gramos de NaCl en ácido clorhídrico e hidróxido de sodio. La tasa de conversión promedio fue de aproximadamente 22 gramos por metro cuadrado (de área de superficie del electrodo) por minuto. Los compartimentos ácido y básico, respectivamente, tenían normalidades finales de aproximadamente HCl 2N y aproximadamente NaOH 2N. En el proceso se electrolizaron aproximadamente 800 gramos de agua. Un análisis cuantitativo de la cantidad de NaCl en la solución de alimentación consumida por hora por electrólisis produjo la siguiente ecuación cuadrática:

$$C/[g/l] = -2,34t^2 - 1,76t + 95,81, \text{ en la que } t \text{ es horas}$$

La fuente de alimentación de CC, en promedio, aplicó aproximadamente 16 amperios a una potencia de aproximadamente 19 voltios. Se determinó que los equivalentes teóricos de NaOH y HCl producidos eran aproximadamente 4,2 equivalentes por hora, con una eficiencia de corriente de aproximadamente 76 %. La energía utilizada para convertir NaCl en hidróxido sódico y clorhídrico fue aproximadamente 1,6 kW horas por kg de NaCl producido.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso que comprende:

- 5 (a) poner en contacto de un material que contiene metal valioso con una solución de lixiviación ácida que tiene un componente ácido para formar una solución de lixiviación cargada que comprende un metal valioso disuelto, en donde el metal valioso disuelto es una pluralidad de tierras raras;
- 10 (b) recuperación del metal valioso disuelto para formar un producto de metal valioso y una solución de sal de subproducto, la solución de sal de subproducto derivada de la reacción de una base con un componente ácido, en donde la solución de sal de subproducto comprende uno entre cloruro sódico y cloruro potásico, o ambos, en donde la base es uno entre hidróxido sódico e hidróxido potásico, o ambos, en donde el producto de metal valioso es un óxido de tierras raras, en donde el componente ácido es ácido clorhídrico, en donde la solución de sal de subproducto comprende un contaminante orgánico;
- 15 (c) extraer al menos la mayor parte del contaminante orgánico para formar una solución de sal purificada;
- (d) convertir electroquímicamente la solución de sal purificada en el componente ácido y la base, en donde la conversión electroquímica se realiza con una o más células de electrodiálisis de membrana bipolar o cloro-alcalina;
- (e) reciclar el componente ácido de la etapa (d) para la etapa (a); y
- 20 (f) reciclar la base de la etapa (d) para al menos una de las etapas (a) y (b).

2. El proceso de la reivindicación 1, en donde, en cada una de las etapas de reciclado, el componente ácido y la base se concentran, se ajusta el pH, o ambas cosas, en donde se convierte al menos la mayor parte de la solución de sal purificada en el componente ácido y la base, en donde se recicla al menos la mayor parte del componente ácido y la base, en donde la conversión electroquímica produce gas hidrógeno y gas de cloro, en donde la conversión electroquímica comprende además:

25 la reacción del gas de cloro con el gas hidrógeno para producir ácido clorhídrico.

3. El proceso de la reivindicación 1, en el que la etapa de extracción comprende:

- 30 extraer por precipitación inducida con un cambio de pH, que es el resultado del contacto de la base con la solución de sal de subproducto, al menos la mayor parte de la impureza catiónica polivalente seleccionada de la solución subproducto para formar una solución purificada;
- poner en contacto la primera solución purificada con una resina de intercambio de iones para retirar las impurezas catiónicas polivalentes adicionales para formar una segunda solución purificada;
- 35 procesar la segunda solución purificada mediante un concentrador de sal para formar una forma concentrada de la segunda solución purificada;
- introducir la forma concentrada de la segunda solución purificada y un ácido mineral en un tanque de recirculación de anolito; e
- 40 introducir la forma concentrada de la segunda solución purificada en la al menos una célula de electrodiálisis de membrana bipolar y cloro-alcalina.

4. El proceso de la reivindicación 1, en donde la solución de sal purificada se introduce en al menos una célula de electrodiálisis de membrana bipolar o cloro-alcalina para formar el componente ácido y la base, y en donde la etapa de conversión comprende además:

- 45 (d1) recibir energía eléctrica de una planta de cogeneración, recibiendo la energía eléctrica a través de una o más entre etapas de contacto, recuperación, conversión y reciclado; y
- (d2) recibir el calor residual de la planta de cogeneración, recibiendo el calor residual a través de una o más entre etapas de contacto, recuperación, conversión y reciclado.
- 50

5. El proceso de la reivindicación 1, en donde la conversión electroquímica se lleva a cabo a través de una célula de electrodiálisis cloro-alcalina, que comprende además:

mantener un equilibrio estequiométrico aproximado entre los gases de cloro y de hidrógeno producidos en la conversión electroquímica.

55

6. El proceso de la reivindicación 1, en el que la pluralidad de tierras raras comprende cerio (III) y la etapa de recuperación comprende:

- 60 oxidar selectivamente al menos parte de cerio (III) en cerio (IV) desde bastnasita; y
- separar el cerio (IV) de tierras raras trivalentes.

7. El proceso de la reivindicación 2, en donde la etapa de conversión produce gas de hidrógeno y gas de cloro y en donde la etapa de conversión comprende además:

- 65 hacer reaccionar el gas de cloro con el gas hidrógeno para producir ácido clorhídrico; y

mantener un equilibrio estequiométrico sustancial entre los gases de cloro y de hidrógeno producidos en la etapa de conversión.

5 8. El proceso de la reivindicación 1, en donde se convierte al menos la mayor parte de la solución de sal purificada en el ácido y la base y en donde se recicla al menos la mayor parte del ácido y de la base.

10 9. El proceso de la reivindicación 1, que comprende además:
separar cerio (IV) de tierras raras trivalentes o bien por disolución selectiva de tierras raras trivalentes con ácido diluido o bien por disolución completa de especies trivalentes con ácido concentrado, seguido de la precipitación selectiva, separando a continuación cerio (IV) de las tierras raras trivalentes, hidróxido cérico o extracción con disolvente de cerio (IV).

15 10. El proceso de la reivindicación 9, en donde la precipitación del óxido de cerio hidratado tiene lugar después cuando se ajusta el pH generalmente a un pH de la menos aproximadamente pH 3, y en donde se oxida el cerio (III) en cerio (IV) por electrolisis o tratamiento con peróxido de hidrógeno.

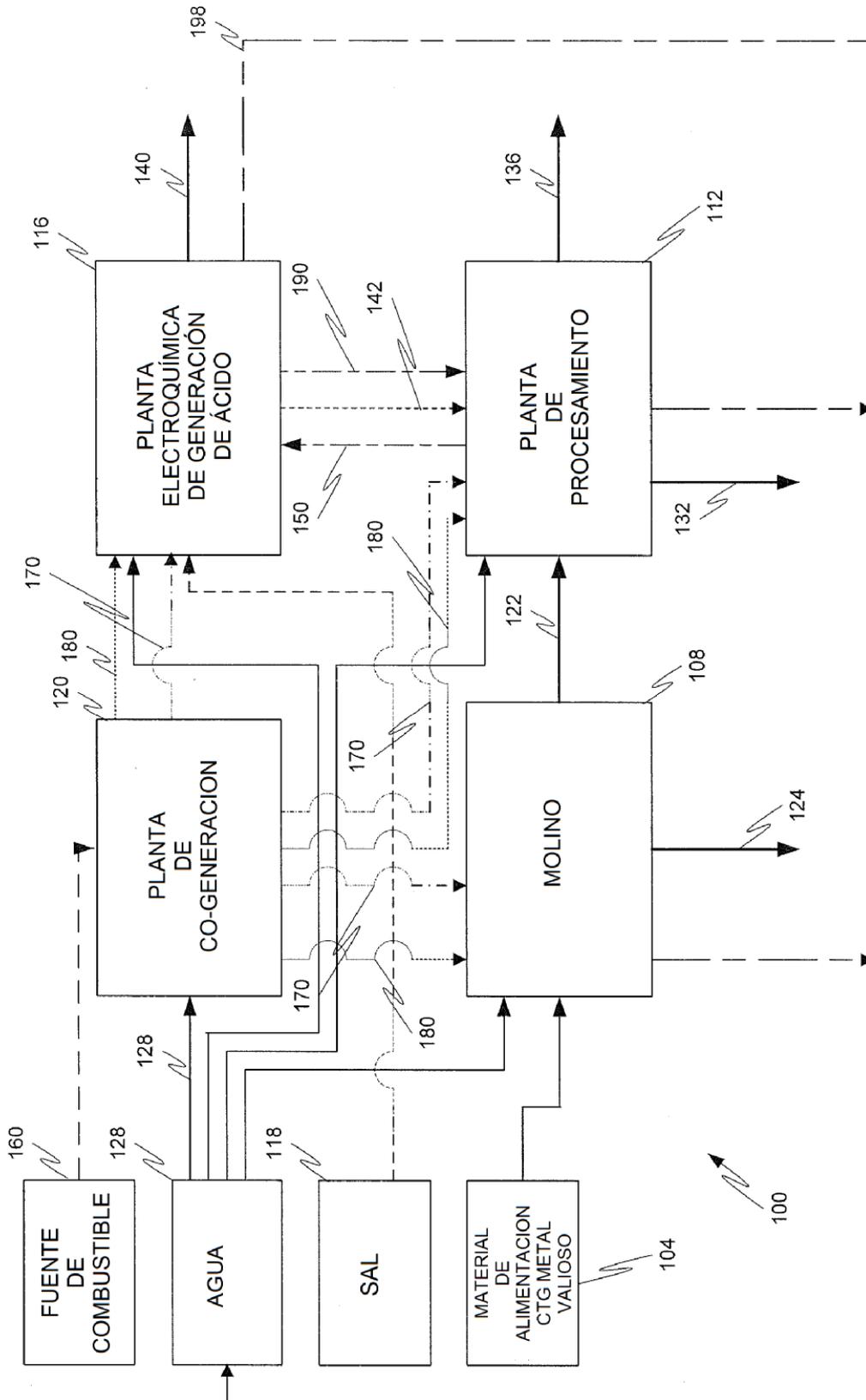


FIGURA 1

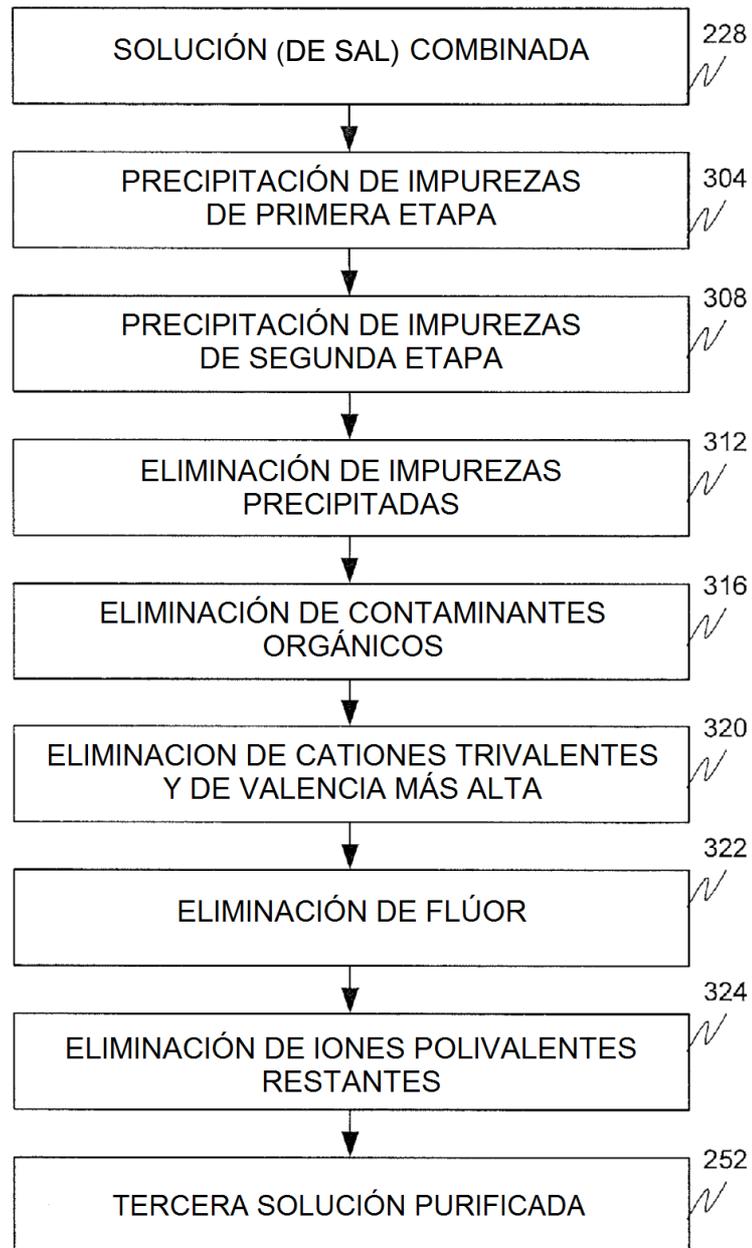


FIG. 3

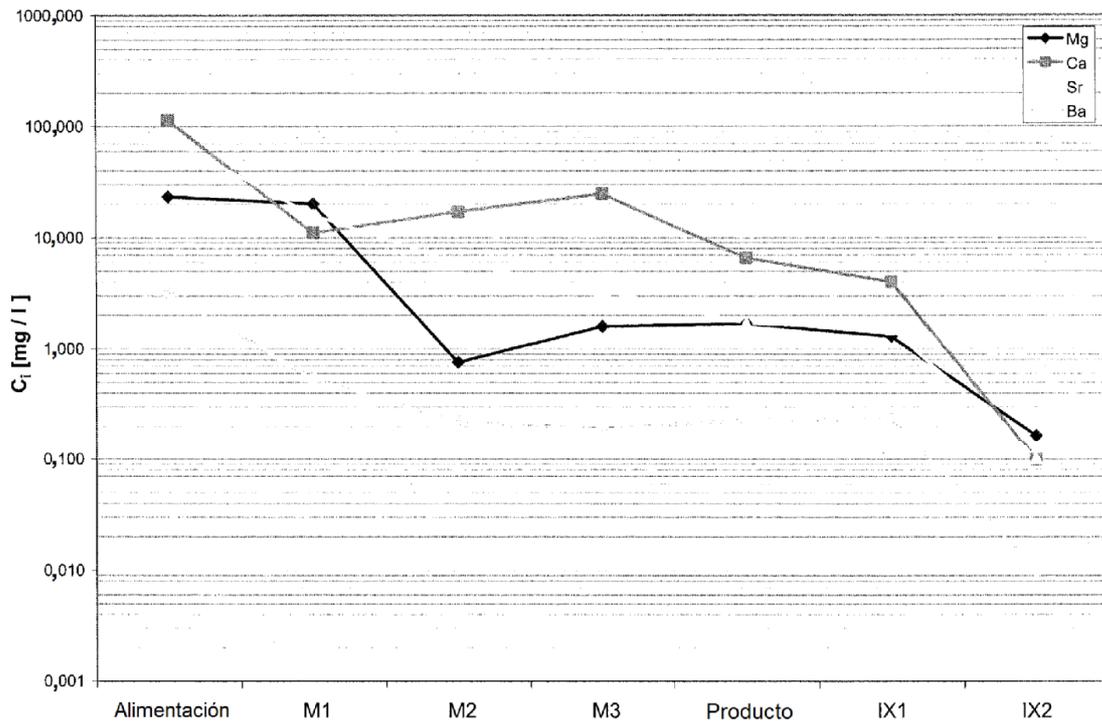


Fig. 4 presenta la concentración de cada uno de los cationes divalentes de magnesio, calcio, estroncio y bario, en la solución de alimentación y después de cada etapa de precipitación, M1, M2, M3 y las etapas de intercambio iónico IX1 e IX2.

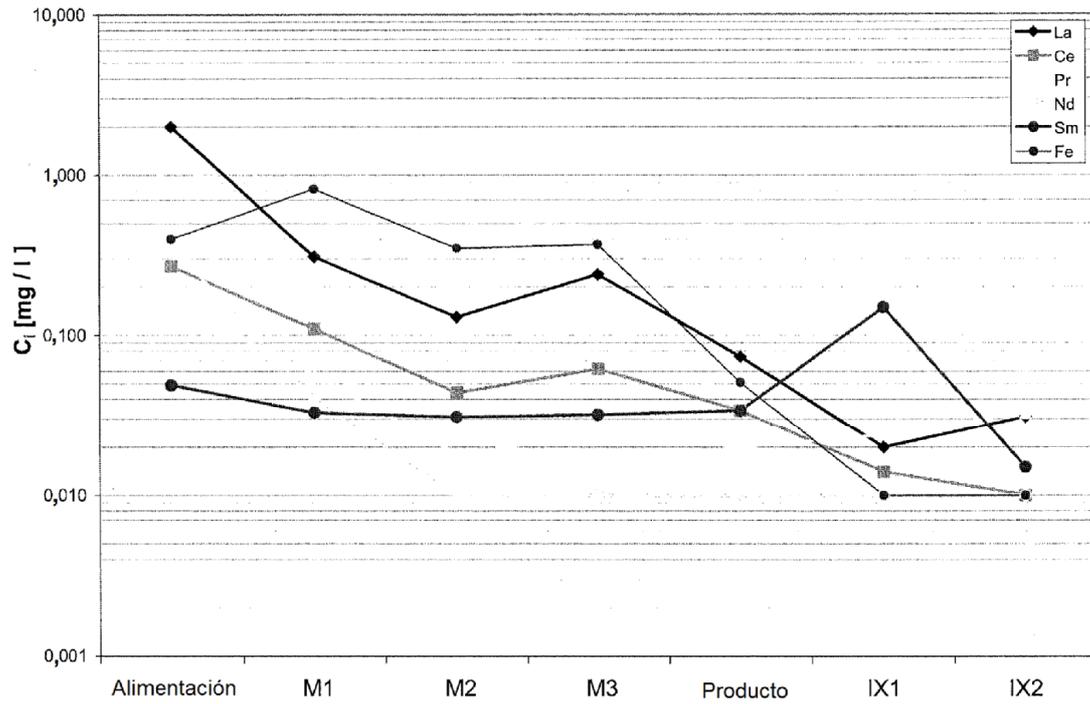


Fig. 5 presenta la concentración de cada uno de los cationes trivalentes de lantano, cerio, praseodimio, neodimio, samario y hierro en la solución de alimentación y después de cada una de las etapas de precipitación M1, M2, M3 y las etapas de intercambio iónico IX1 y IX2.

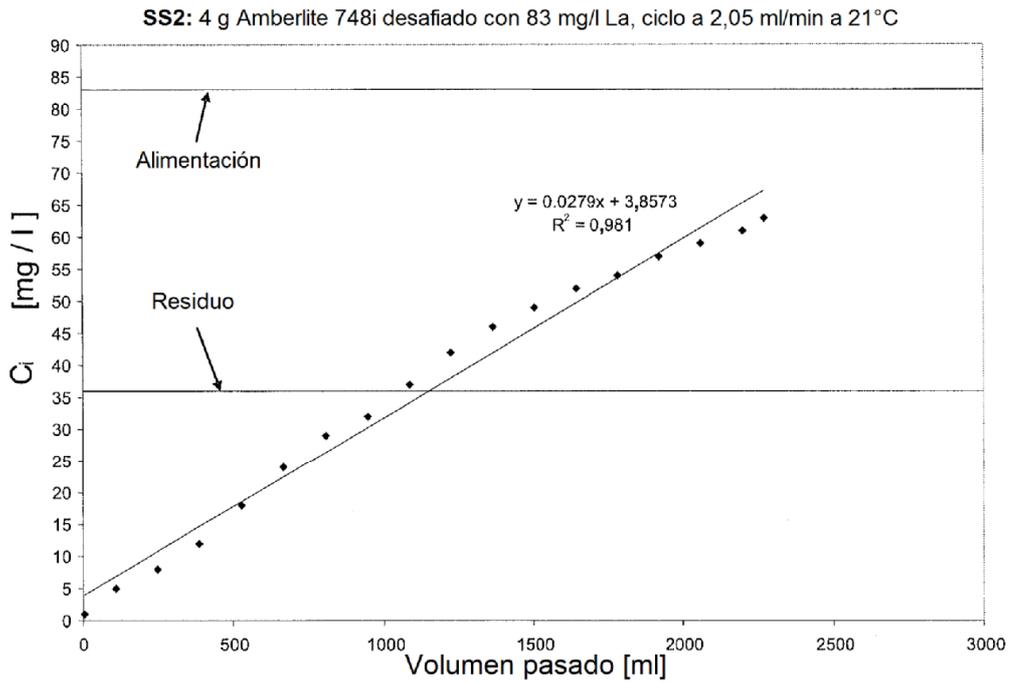


Fig. 6 presenta la curva de desafío para Amberlite 748i (aproximadamente 4 gramos) desafiada con una solución que contiene aproximadamente 83 mg de lantano/L (como cloruro de lantano) a un caudal de aproximadamente 2,5 ml/minuto, a aproximadamente 21 grados Celsius. El eje x es el volumen total de la solución de lantano de desafío de Amberlite 748i y el eje y es la concentración de lantano en mg/l del efluente de la columna desafiada.

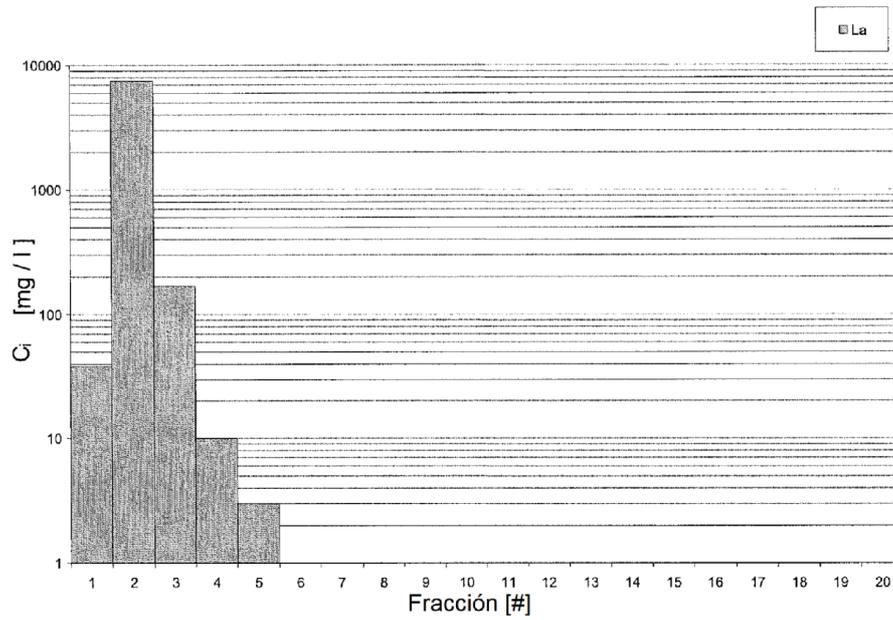


Fig. 7 presenta la concentración de lantano contenida dentro de cada fracción recogida de una columna de resina Amberlite 748i (aproximadamente 4 gramos) cargada con aproximadamente 108 gramos de lantano.

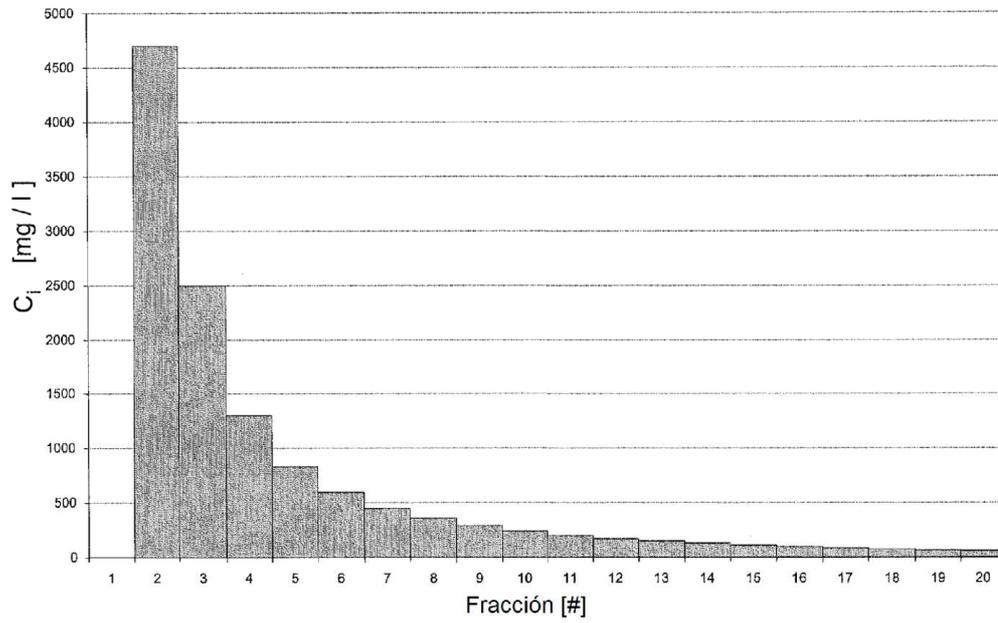


Fig. 8 presenta la concentración de lantano contenida dentro de cada fracción recogida de una columna resina de Amberlite (aproximadamente 4 gramos) cargada con aproximadamente 108 gramos de lantano.

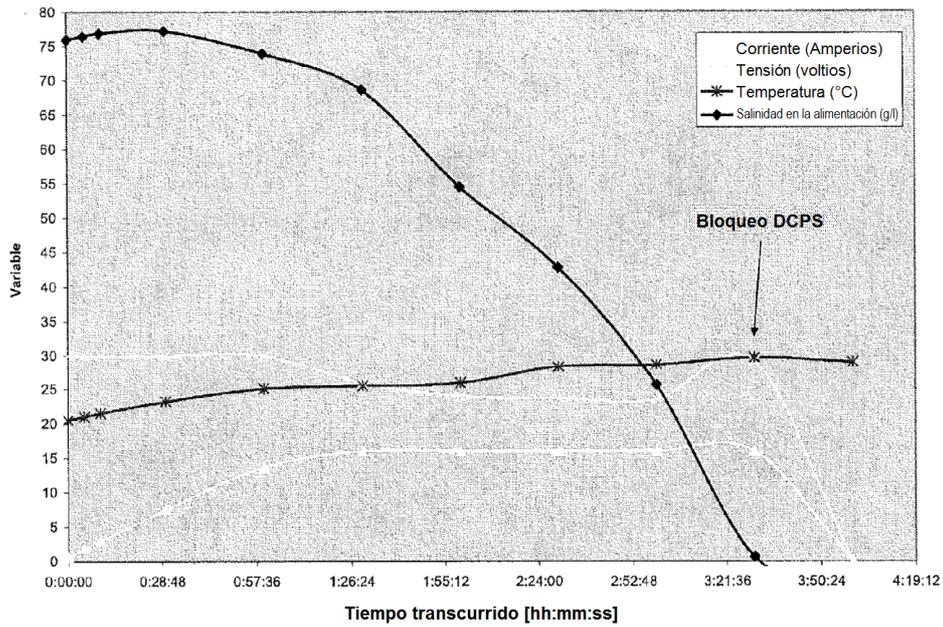


Fig. 9 presenta la variación de la corriente, tensión, temperatura y salinidad durante el proceso separación de sal para 12 l de una solución de 75 g NaCl/litro.

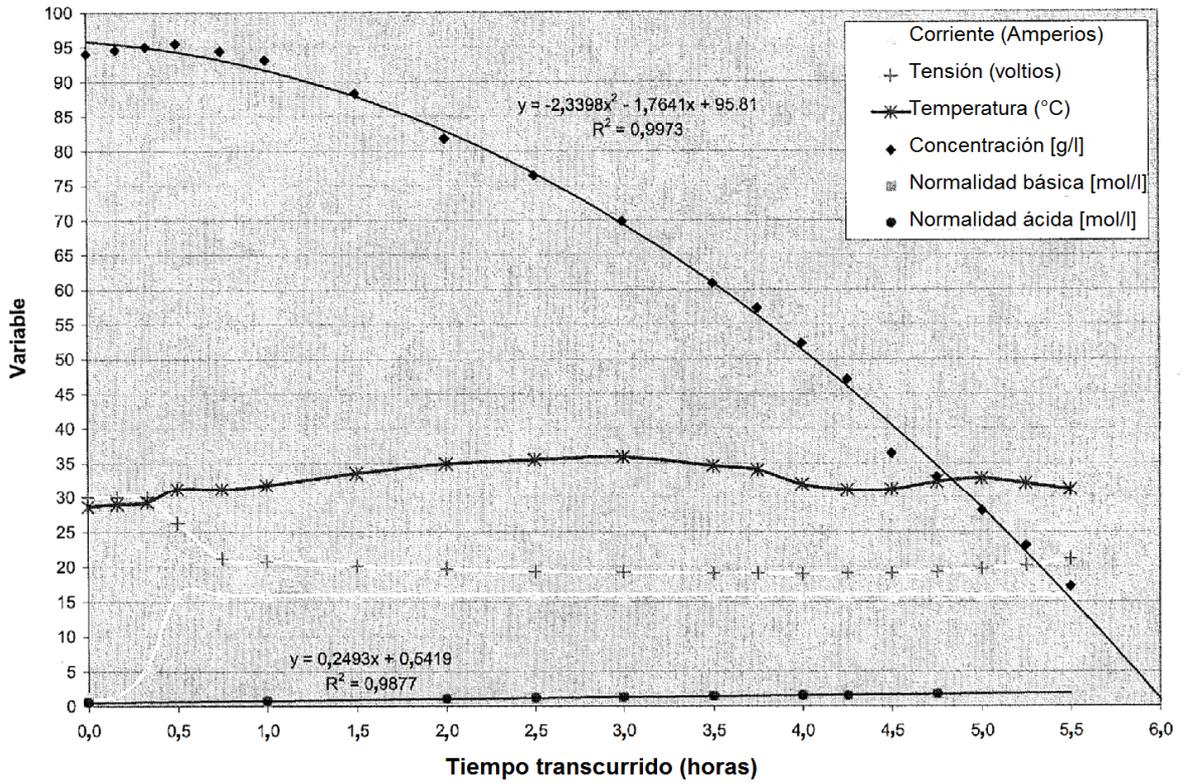


Fig. 10 presenta, en función del tiempo, la corriente, la tensión y la temperatura de un proceso separación de sal para una alimentación de sal que tiene 95 g de NaCl/l y la disminución resultante de la concentración de NaCl para la alimentación de sal y los correspondientes aumentos en las concentraciones de ácido y base en los tanques de ácido y de base de la célula de separación de sal.