

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 807 250**

51 Int. Cl.:

C01F 17/00	(2010.01)
C01C 1/22	(2006.01)
C25C 7/00	(2006.01)
C22B 3/06	(2006.01)
C22B 3/44	(2006.01)
C22B 59/00	(2006.01)
C25C 1/22	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **14.08.2015 PCT/US2015/045423**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **18.02.2016 WO16025928**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.08.2015 E 15832278 (4)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.04.2020 EP 3180290**

54 Título: **Método para la extracción y la separación de elementos de tierras raras**

30 Prioridad:

15.08.2014 US 201462037714 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
22.02.2021

73 Titular/es:

**RARE EARTH SALTS SEPARATION AND
REFINING LLC (100.0%)
1111 - 18th Street SW
Minot, North Dakota 58701, US**

72 Inventor/es:

BREWER, JOSEPH

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 807 250 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

Método para la extracción y la separación de elementos de tierras raras

Solicitudes relacionadas

5 La presente solicitud reivindica la prioridad de la solicitud provisional de EE. UU. n.º 62/037.714, presentada el 15 de agosto de 2014.

Antecedentes de la descripción

Campo técnico de la descripción

10 La presente invención se refiere, en general, a la recuperación, la extracción y/o la separación de elementos de tierras raras ("rare earth elements", REE) y, en particular, a un método y un aparato para extraer y separar elementos de tierras raras de materiales que contienen tierras raras (por ejemplo, menas, relaves o productos del reciclaje).

Descripción de la técnica relacionada

15 Los elementos de tierras raras incluyen principalmente a la serie de los lantánidos de la tabla periódica, pero la expresión también puede incorporar al escandio y al itrio. Los ejemplos de elementos de tierras raras incluyen: lantano (La), cerio (Ce), praseodimio (Pr), neodimio (Nd), samario (Sm), europio (Eu), gadolinio (Gd), terbio (Tb), disprosio (Dy), holmio (Ho), erbio (Er), tulio (Tm), iterbio (Yb), lutecio (Lu), escandio (Sc) e itrio (Y). Los elementos de tierras raras pueden incluir elementos de tierras raras ligeros, elementos de tierras raras intermedios y/o elementos de tierras raras pesados. Los ejemplos de elementos de tierras raras ligeros incluyen La, Ce, Pr, Nd, y Pm. Los ejemplos de elementos de tierras raras intermedios incluyen Sm, Eu, y Gd. Los ejemplos de elementos de tierras raras pesados incluyen Sc, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, e Y.

25 Los elementos de tierras raras que se recuperan de menas/relaves tienen una serie de aplicaciones. Por ejemplo, algunas de estas menas/relaves contienen Y, un elemento de tierra rara pesado que puede usarse en bombillas de luz fluorescente compactas. Las menas/relaves también pueden contener Nd, un elemento de tierra rara ligero que puede usarse en motores magnéticos permanentes en vehículo híbridos, turbinas eólicas y unidades de disco de ordenadores. Otras aplicaciones para los elementos de tierras raras pueden incluir, por ejemplo, el uso en componentes aeroespaciales, vidrio de alto índice de refracción, pedernal, pilas, catalizadores, lacas, láseres, máquinas de rayos X y condensadores. Los componentes que contienen tierras raras utilizados en estas aplicaciones mencionadas previamente también pueden reciclarse y pueden recuperarse las tierras raras recuperadas de ellos.

30 Se ha sugerido una serie de diferentes métodos y aparatos para la extracción de elementos de tierras raras (véanse, por ejemplo, los documentos CN 101 024 504, WO 2013/152423, o el artículo de B. Reed James *et al*, "Preparation and metallic reduction of rare-earth halides and oxides", Proc. Nul. Acad. Sci., 1 de enero de 1961, pp. 1159-1160). Algunos de los métodos que se emplean en la actualidad no retiran las fracciones de impurezas del concentrado de tierras raras generado a partir del proceso de extracción y laminado.

35 Basándose en lo anterior, es necesario un método y un aparato mejorados para extraer y separar elementos de tierras raras a partir de menas y relaves que portan tierras raras.

Sumario de la descripción

40 Para minimizar las limitaciones que se encuentran en la técnica anterior y para minimizar otras limitaciones que serán evidentes tras la lectura de la memoria descriptiva, la realización preferida de la presente invención proporciona un método para extraer y separar elementos de tierras raras.

45 La presente realización describe un método para extraer y separar elementos de tierras raras. El proceso comienza con el suministro de un material que porta tierras raras (por ejemplo, menas, relaves o productos del reciclaje). La mena de tierras raras se lixivia con al menos un ácido mineral, tal como ácido nítrico (HNO₃) o ácido clorhídrico (HCl) para formar una disolución de lixiviación. Dicho al menos un ácido mineral puede estar a cualquier concentración con un pH menor que 1. La mezcla de lixiviación contiene la disolución de lixiviación que incluye al menos iones de tierras raras y un material sólido. La disolución de lixiviación también puede incluir al menos un ion metálico. Por ejemplo, dicho al menos un ion metálico puede incluir al menos un ion aluminio, al menos un ion cinc, al menos un ion cobre, al menos un ion níquel, al menos un ion titanio y/o al menos un ion hierro. La disolución de lixiviación puede calentarse para mejorar la extracción de las tierras raras del material que porta tierras raras.

50 El material sólido se separa del residuo líquido/sólido y se obtiene una disolución de lixiviado de iones de tierras raras líquida. El material sólido se retira como residuo o para la recuperación del hierro (Fe) u otros materiales mediante cualquier proceso deseado. La disolución de lixiviado de iones de tierras raras líquida se trata para recuperar los elementos de tierras raras.

Dicho al menos un ion metálico (por ejemplo, hierro) se precipita de la disolución de lixiviación mediante la titulación de la disolución de lixiviación con óxido de magnesio (MgO) ajustando la disolución de lixiviación hasta un pH de aproximadamente 1 a un pH de aproximadamente 4. El concentrado de tierras raras líquido después se trata mediante la adición de ácido oxálico para precipitar un concentrado de oxalato de tierras raras o mediante titulación hasta un pH de 7 con óxido o carbonato de magnesio para generar un concentrado de hidróxido o carbonato de tierras raras. El concentrado de tierras raras se precipita de la disolución de lixiviación de tierras raras como uno o más compuestos de tierras raras insolubles. Por ejemplo, se añade una mena o relave que porta tierras raras, tal como monazita, a dicho al menos un ácido mineral, tal como ácido nítrico. La mena o el relave y el ácido se mezclan y se calientan para disolver los materiales que portan tierras raras de la mena o el relave. La disolución de lixiviado impregnada con las tierras raras se separa de la mena o relave agotado de tierras raras sólido. La disolución de lixiviado después se titula con MgO para precipitar un compuesto de metal de transición insoluble, tal como fosfato de hierro o hidróxido de hierro. Después puede añadirse la cantidad apropiada de compuesto de oxalato, tal como ácido oxálico u oxalato de amonio, para precipitar un concentrado de oxalato de tierras raras, o la disolución puede titularse hasta pH 7 con óxido de magnesio o carbonato de magnesio para precipitar un concentrado de hidróxido o carbonato de tierras raras.

En otra realización, la mena de tierras raras, tal como una arcilla iónica, se añade al menos a una disolución de ácido mineral que contiene un compuesto de oxalato, tal como oxalato de amonio. La disolución se agita, y la arcilla iónica agotada de tierras raras se separa de la disolución impregnada de tierras raras. La disolución impregnada de tierras raras después se titula con óxido de magnesio u otra base para producir un concentrado de oxalato de tierras raras que puede contener otro metal distinto de las tierras raras a alta concentración.

El concentrado de tierras raras precipitado produce oxalatos de tierras raras y después se calienta en aire (se calcina) hasta al menos 350 °C para producir un óxido de concentrado de tierras raras. Por ejemplo, después de la precipitación de dicho al menos un ion metálico, los elementos de tierras raras pueden insolubilizarse y separarse de la disolución, y pueden encontrarse como un ion asociado con un hidróxido o una de sus sales o hidratos.

Después de la precipitación del concentrado de tierras raras, se retira el nitrato de magnesio (Mg(NO₃)₂) de la disolución mediante la evaporación del componente de agua. El nitrato de magnesio (MgNO₃) después se descompone térmicamente aumentando la temperatura de la sal para formar óxido de magnesio (MgO) y óxidos nítricos gaseosos (NO_x). Los óxidos nítricos (NO_x) después se burbujan a través de agua para regenerar el ácido nítrico (HNO₃). Los valores nítricos se retiran, dejando el óxido de magnesio (MgO). El ácido nítrico regenerado se recicla hasta la etapa de lixiviación para volver a usarlo.

El concentrado de óxido de tierras raras se mezcla con una sal de amonio, por ejemplo, cloruro de amonio, bromuro de amonio o yoduro de amonio, a una proporción que varía de 1:0,5 (óxido:sal de amonio) a 1:10, siendo las condiciones óptimas de entre 1:2 y 1:4. La mezcla se calienta a una temperatura de entre 200 °C y 250 °C en aire seco o flujo de nitrógeno hasta que no se observan más cambios aparentes en el color del material. Preferiblemente, la temperatura es de aproximadamente 200 °C. Después la temperatura aumenta hasta 250 °C a 350 °C bajo aire seco o nitrógeno con mezclado hasta que se completa la sublimación del exceso de sal de amonio. El material resultante es una mezcla de sales de tierras raras anhidras. Las sales de tierras raras anhidras se utilizan tal como se proporcionan en una disolución acuosa para el proceso de separación. Los materiales no solubles procedentes de la conversión generalmente son impurezas de metales de transición en el concentrado de tierras raras.

Los elementos de tierras raras se separan de la disolución acuosa mediante un proceso de electrodeposición usando un ánodo de sacrificio. Tal como se emplea en la presente, la expresión "proceso de electrodeposición" se refiere a la electrodeposición de metales desde disoluciones que contienen los metales sobre una placa o malla de alambre, con lo cual se puede purificar un metal. Se aplica un potencial entre un cátodo y el ánodo de sacrificio. Preferiblemente, el cátodo es un metal relativamente inerte, tal como acero o molibdeno. Preferiblemente, el ánodo de sacrificio es aluminio. Después se varía el potencial hacia potenciales crecientes para permitir el depósito secuencial de los elementos de tierras raras. El potencial usado puede variar de una célula electrolítica a más de 1,0 V, por ejemplo, con un intervalo típico de entre 0,1 V y 0,7 V. La posición inicial del electrodo se produce a aproximadamente 0,2 V y produce un material en el que predomina el escandio y los elementos de tierras raras pesados. La temperatura también puede ajustarse desde 1 °C a 35 °C para facilitar el proceso de separación. El proceso de electrodeposición puede lograrse en cualquiera de una serie de configuraciones de células, que incluyen una única célula sin zonas de unión o una célula con una o más zonas de unión líquidas, tales como puentes de sales o membranas.

Por ejemplo, una célula con múltiples zonas de unión sería una célula en la que el ánodo y los cátodos están alternados y separados por una membrana aniónica. Las semicélulas anódicas con las placas de aluminio se definen como células de aluminio y contienen una disolución acuosa de cloruro de sodio que varía de 0 M a estar saturada, o la misma disolución de cloruro de sodio con cloruro de aluminio que varía de 0,001 a 1 M. Las semicélulas catódicas con las placas de metal inerte contienen la disolución acuosa de sales de tierras raras. Preferiblemente, las placas de metal inerte son de acero o molibdeno. Las membranas evitan la migración de los cationes y el agua entre los elementos de tierras raras y las células de aluminio. Sin embargo, la membrana permite el movimiento de aniones, tales como cloruro, bromuro, yoduro o nitrato, y los iones hidrógeno.

5 El proceso de laminación de tierras raras se ve facilitado por la oxidación de las placas de aluminio en la disolución de cloruro de sodio acuosa. A medida que se forma un ion aluminio y que se disocia en la disolución en la célula de aluminio, un elemento de tierra rara se reduce y se deposita en la correspondiente célula de tierra rara. A medida que el elemento de tierra rara se deposita, los aniones se difunden a través de la membrana y forman complejos con los iones aluminio en la célula de aluminio para mantener el equilibrio de cargas apropiado. El material laminado se oxida espontáneamente y después se retira del electrodo y se procesa a través del concentrado de óxido de tierras raras hacia el proceso de conversión de sales.

10 El material laminado se trata térmicamente con una sal de amonio entre las iteraciones. La disolución que contiene los iones de tierras raras remanentes de las iteraciones se vuelve a añadir a una corriente de alimentación agotada de iones de tierras raras pesadas principal o a una corriente de purificación para separar un segundo elemento de tierra rara, dependiendo de la composición en la disolución. La disolución agotada de tierras raras pesadas procedente de la electrodeposición original después se pasa a una segunda célula para la separación del siguiente elemento de tierra rara en la secuencia. El proceso de separación y purificación continúa para cada uno de los dieciséis elementos de tierras raras de interés, por ejemplo, lantano (La), cerio (Ce), praseodimio (Pr), neodimio (Nd), samario (Sm), europio (Eu), gadolinio (Gd), terbio (Tb), disprosio (Dy), holmio (Ho), erbio (Er), tulio (Tm), iterbio (Yb), lutecio (Lu), escandio (Sc) e itrio (Y). El potencial de cada célula de separación se optimiza para producir el elemento de tierra rara de interés más uno a dos elementos de impurezas principales. Las células de purificación después se usan para concentrar el elemento de tierra rara de interés, al mismo tiempo que se minimiza la cantidad de elementos de impurezas.

20 En una realización, se describe un método para extraer y separar elementos de tierras raras. Inicialmente, se proporciona una mena o un relave que contiene tierras raras, y la mena o el relave que contiene tierras raras se procesa hasta una malla menor que 60 usando trituración mecánica para formar una mena en polvo. La mena en polvo se lixivia usando un ácido mineral, por ejemplo, ácido nítrico (HNO₃) para formar una disolución de lixiviado que contiene al menos un ion metálico, elementos de tierras raras y un material sólido. Al proceso de lixiviación le sigue una etapa de separación de líquido-sólido, en la que el material sólido se separa de la disolución de lixiviación para formar un concentrado de tierras raras acuoso. El concentrado de tierras raras acuoso se precipita para retirar selectivamente dicho al menos un ion metálico de la disolución de lixiviación y obtener un precipitado de elementos de tierras raras en forma de oxalatos de tierras raras. El precipitado de los elementos de tierras raras u oxalatos de tierras raras se calienta en aire para formar un óxido de los elementos de tierras raras. El óxido de tierras raras se mezcla con una sal de amonio y se calienta en aire seco/nitrógeno en una etapa de conversión de tierras raras. Se forma una mezcla de sales de tierras raras anhidra y se proporciona en una disolución acuosa. Por último, los elementos de tierras raras se separan de la disolución acuosa mediante un proceso de electrodeposición. Durante el proceso de electrodeposición, los elementos de tierras raras se laminan separándolos de la disolución acuosa usando un ánodo de sacrificio, y se retiran como compuestos de tierras raras oxidados.

35 Estas y otras ventajas y características de la presente invención se describen de modo específico para que los expertos en la técnica puedan entender la presente invención.

Breve descripción de los dibujos

40 Los elementos en las figuras no se han dibujado necesariamente a escala para que estas estén más claras y para mejorar la comprensión de estos diversos elementos y realizaciones de la invención. Además, no se muestran los elementos que se sabe que son habituales y que los expertos en la industria entienden, para proporcionar una visión clara de las diversas realizaciones de la invención y, por tanto, los dibujos tienen una forma generalizada en interés de la claridad y la concisión.

La figura 1 es un diagrama de flujo esquemático básico de un método para extraer y separar elementos de tierras raras según la realización preferida de la presente invención.

45 La figura 2 es un diagrama de flujo esquemático para recuperar elementos de tierras raras a partir de un concentrado de tierras raras acuoso según la realización preferida de la presente invención.

La figura 3 es un diagrama de flujo que ilustra un método para extraer y separar elementos de tierras raras según la realización preferida de la presente invención.

Descripción detallada de los dibujos

50 En el siguiente análisis que trata sobre una serie de realizaciones y aplicaciones de la presente invención, se hace referencia a los dibujos adjuntos que forman parte de ella y en los que se muestran, como ilustración, realizaciones específicas en que puede practicarse la invención. Se entenderá que pueden utilizarse otras realizaciones y que pueden realizarse cambios sin apartarse del alcance de la presente invención.

55 A continuación, se describen diversas características de la invención que pueden emplearse independientemente entre sí o en combinación con otras características. Sin embargo, cualquier característica de la invención individual puede no solucionar cualquiera de los problemas analizados anteriormente o puede solucionar solo uno de los problemas analizados anteriormente. Además, uno o más de los problemas analizados anteriormente puede no

solucionarse totalmente mediante cualquiera de las características descritas a continuación.

5 La figura 1 es un diagrama de flujo esquemático básico de un método para extraer y separar elementos de tierras raras. El proceso comienza con el suministro de un material que porta tierras raras (por ejemplo, menas, relaves o productos del reciclaje). La mena o el relave de tierras raras 100 se lixivia 102 con al menos un ácido mineral, tal como ácido nítrico (HNO_3) o ácido clorhídrico (HCl) 104 para formar una disolución de lixiviación. Dicho al menos un ácido mineral puede estar a cualquier concentración con un pH menor que 1. Dicho al menos un ácido mineral usado para la lixiviación de la mena de tierra rara puede ser HCl , H_2SO_4 , HNO_3 o sus mezclas. Puede usarse más de un ácido como una mezcla o por separado. Las disoluciones preparadas con estos ácidos pueden usarse a diversas concentraciones. También puede añadirse un agente quelante de tierras raras, tal como un compuesto de oxalato, al ácido de lixiviación antes de la adición de la mena/relave que porta tierras raras. La mena de tierras raras 100 puede apilarse para su procesamiento, o puede mezclarse con otras menas, residuos metalúrgicos u otros materiales que portan tierras raras. Cuando sea necesario, las menas se trituran o se pulverizan o se reduce su tamaño para disolver con eficacia la mena en dicho al menos un ácido mineral durante la etapa de lixiviación 102.

15 La disolución de lixiviación incluye al menos una tierra rara 118 y un material sólido 110. La disolución de lixiviación también puede contener al menos un ion metálico. Por ejemplo, dicho al menos un ion metálico puede incluir al menos un ion aluminio, al menos un ion cinc, al menos un ion cobre, al menos un ion níquel, al menos un ion titanio y/o al menos un ion hierro. La disolución de lixiviación se calienta opcionalmente 106 para formar un residuo líquido/sólido 108. La etapa de lixiviación 102 y la etapa de calentamiento 106 pueden realizarse en el mismo recipiente o en recipientes distintos.

20 El material sólido 110 se separa del residuo líquido/sólido 108 y se forma un concentrado de tierras raras acuoso 112. El material sólido 110 se retira para la recuperación del hierro (Fe) u otros materiales mediante cualquier proceso deseado.

El concentrado de tierras raras acuoso 112 se trata para recuperar las tierras raras 118.

25 Tal como se muestra en la figura 2, dicho al menos un ion metálico se precipita opcionalmente 122 de la disolución de lixiviación mediante la titulación de la disolución de lixiviación con óxido de magnesio (MgO) 120 ajustando la disolución de lixiviación hasta un pH de aproximadamente 1 a un pH de aproximadamente 4. El precipitado se separa mediante filtración, con una centrífuga o con una centrífuga de decantación. El concentrado de tierras raras acuoso 112 después se trata con el compuesto que porta oxalato apropiado para precipitar un concentrado de oxalato de tierras raras, o con un compuesto de magnesio básico hasta pH 7 para precipitar un concentrado de hidróxido o carbonato de tierras raras.

30 El concentrado de tierras raras precipitado 122 produce oxalatos, hidróxidos o carbonatos de tierras raras y después se calienta en 130 en aire (se calcina) hasta al menos $350\text{ }^\circ\text{C}$ o mayor para producir un óxido de concentrado de tierras raras en 114. Por ejemplo, después de la precipitación 122 de dicho al menos un ion metálico, las tierras raras 118 pueden insolubilizarse y separarse de la disolución, y pueden encontrarse como un ion asociado con un hidróxido o una de sus sales o hidratos.

35 Después de la precipitación del concentrado de tierras raras en 122, la disolución de nitrato de magnesio ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$) se calienta en 124 para retirar el agua. El nitrato de magnesio ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$) 124 después se descompone térmicamente aumentando la temperatura de la sal para formar óxido de magnesio (MgO) y óxidos nítricos gaseosos (NO_x) en 120 y 128, respectivamente, tal como se muestra en la figura 2. Los óxidos nítricos (NO_x) 128 después se burbujan a través de agua para regenerar el ácido nítrico (HNO_3) en 104. Los valores nítricos 126 se retiran, dejando el óxido de magnesio (MgO) 120. El ácido nítrico retirado 126, con los óxidos nítricos (NO_x) 128 añadidos, si es necesario, se recicla hasta la etapa de lixiviación 102 o hasta el proceso de reciclaje del ácido nítrico 104 para volver a usarlo.

45 El concentrado de óxido de tierras raras 114 se mezcla con una sal de amonio 134, tal como, por ejemplo, cloruro de amonio, bromuro de amonio o yoduro de amonio, a una proporción que varía de 1:0,5 (óxido:sal de amonio) a 1:10, siendo las condiciones óptimas de entre 1:1 y 1:2. La mezcla se calienta a una temperatura de entre $200\text{ }^\circ\text{C}$ y $250\text{ }^\circ\text{C}$ en aire seco o flujo de nitrógeno hasta que no se observan más cambios aparentes en el color del material. Preferiblemente, la temperatura es de aproximadamente $200\text{ }^\circ\text{C}$. Después la temperatura aumenta hasta $250\text{ }^\circ\text{C}$ a $350\text{ }^\circ\text{C}$ bajo aire seco o nitrógeno 132 con mezclado hasta que se completa la sublimación del exceso de sal de amonio 134. El material resultante es una mezcla de sales de tierras raras anhidras 116. Las sales de tierras raras anhidras 116 se utilizan tal como se proporcionan en una disolución acuosa.

50 En una realización, el amonio procedente del proceso de conversión se burbujea a través de ácido clorhídrico (HCl) para regenerar el cloruro de amonio. El exceso de cloruro de amonio se condensa de la fase gaseosa para su recuperación y se reutiliza en el proceso de conversión de tierras raras.

55 Las tierras raras 118 se separan de la disolución acuosa mediante un proceso de electrodeposición 136 usando un ánodo de sacrificio. Tal como se emplea en la presente, el término "electrodeposición" se refiere a la electrodeposición de metales desde sus menas sobre una placa o malla de alambre, con lo cual se puede purificar

un metal no ferroso. Se aplica un potencial entre un cátodo y el ánodo de sacrificio. Preferiblemente, el cátodo es un metal relativamente inerte, tal como acero o molibdeno. Preferiblemente, el ánodo de sacrificio es aluminio. Después se varía el potencial hacia potenciales crecientes para permitir el depósito secuencial de los elementos de tierras raras 118. El potencial usado puede variar de una célula electrolítica a más de 1,0 V, por ejemplo, con un intervalo típico de entre 0,2 V y 0,7 V. La posición inicial del electrodo se produce a aproximadamente 0,2 V y produce un material en el que predomina el escandio y los elementos de tierras raras pesados. La temperatura también puede ajustarse desde 1 °C a 35 °C para facilitar el proceso de separación. El proceso de electrodeposición 136 puede lograrse en cualquiera de una serie de configuraciones de células, que incluyen una única célula sin zonas de unión o una célula con una o más zonas de unión líquidas (puentes de sales o membranas).

Por ejemplo, una célula con múltiples zonas de unión sería una célula en la que el ánodo y los cátodos están alternados y separados por una membrana aniónica. Las semicélulas anódicas con las placas de aluminio se definen como células de aluminio y contienen una disolución acuosa de cloruro de sodio que varía de 0 M a estar saturada, o la misma disolución de cloruro de sodio con cloruro de aluminio que varía de 0,001 a 1 M. Las semicélulas catódicas con las placas de metal inerte contienen la disolución acuosa de sales de tierras raras. Preferiblemente, las placas de metal inerte son de acero o molibdeno. Las membranas evitan la migración de los cationes y el agua entre las tierras raras 118 y las células de aluminio. Sin embargo, la membrana permite el movimiento de aniones, tales como cloruro, bromuro, yoduro o nitrato, y los iones hidrógeno.

El proceso de laminación de tierras raras se ve facilitado por la oxidación de las placas de aluminio en la disolución de cloruro de sodio acuosa. A medida que se forma un ion aluminio y que se disocia en la disolución en la célula de aluminio, un elemento de tierra rara 118 se reduce y se deposita en la correspondiente célula de tierra rara. A medida que el elemento de tierra rara 118 se deposita, los aniones se difunden a través de la membrana y forman complejos con los iones aluminio en la célula de aluminio para mantener el equilibrio de cargas apropiado. El material laminado se oxida espontáneamente y después se procesa a través del concentrado de óxido de tierras raras hacia el proceso de conversión de sales, tal como se ilustra en la figura 2. Este proceso se repite para un total de 10-30 iteraciones para producir un elemento de tierras raras puro al 99,9% 118, en su mayor parte un óxido del elemento de tierra rara 118. El material laminado se trata térmicamente con sal de amonio entre las iteraciones. La disolución que contiene los elementos de impurezas formada a partir de las iteraciones se vuelve a añadir a una corriente de alimentación agotada de iones de tierras raras pesadas principal o a una corriente de purificación para separar un segundo elemento de tierra rara, dependiendo de la composición en la disolución. La disolución agotada de tierras raras pesadas procedente de la electrodeposición original después se pasa a una segunda célula para la separación del segundo elemento de tierra rara en la secuencia. El proceso de separación y purificación continúa para cada uno de los dieciséis elementos de tierras raras 118 de interés, por ejemplo, lantano (La), cerio (Ce), praseodimio (Pr), neodimio (Nd), samario (Sm), europio (Eu), gadolinio (Gd), terbio (Tb), disprosio (Dy), holmio (Ho), erbio (Er), tulio (Tm), iterbio (Yb), lutecio (Lu), escandio (Sc) e itrio (Y). El potencial de cada célula de separación se optimiza para producir el elemento o elementos de tierras raras 118 más varios otros elementos de impurezas principales dependiendo de la iteración. Las células de purificación después se usan para concentrar el elemento de tierra rara 118 de interés, al mismo tiempo que se minimiza la cantidad de elementos de impurezas.

La figura 3 es un diagrama de flujo que ilustra un método 140 para extraer y separar elementos de tierras raras según la realización preferida de la presente invención. Inicialmente, se proporciona una mena/relave que contiene tierras raras (contiene RE), tal como se indica en el bloque 142. La mena/relave que contiene tierras raras se procesa hasta una malla menor que 60 usando trituración mecánica para formar una mena en polvo, tal como se indica en el bloque 144. A la etapa de trituración 144 le sigue una etapa de lixiviación, tal como se indica en el bloque 146.

La etapa de lixiviación 146 puede ser cualquier método, proceso o sistema que permita lixiviar un elemento de tierra rara a partir de un material que contiene tierras raras. Generalmente, la etapa de lixiviación 146 utiliza un ácido para lixiviar un elemento de tierra rara a partir de un material que contiene tierras raras. Por ejemplo, una etapa de lixiviación 146 puede emplear un aparato de lixiviación, tal como, por ejemplo, una lixiviación en pilas, una lixiviación en bateas, una lixiviación en tanques, una lixiviación en lechos cortos, un recipiente de lixiviación o cualquier otra tecnología de lixiviación útil para lixiviar un elemento de tierra rara a partir de un material que contiene tierras raras. Según diversas realizaciones, la etapa de lixiviación 146 puede realizarse a cualquier presión, temperatura y/o contenido en oxígeno adecuados. La etapa de lixiviación 146 puede emplear una de una alta temperatura, una temperatura intermedia o una temperatura baja, combinada con una de una alta presión o la presión atmosférica. La etapa de lixiviación 146 puede utilizar una lixiviación atmosférica o a presión convencional, por ejemplo, pero sin limitarse a una lixiviación a presión y temperatura baja, intermedia o alta. Tal como se emplea en la presente, la expresión "lixiviación a presión" se refiere a un proceso de recuperación de elementos de tierras raras en el que el material que contiene tierras raras se pone en contacto con una disolución ácida y oxígeno bajo condiciones de temperatura y presión elevadas.

Según una realización preferida de la presente invención, la etapa de lixiviación 146 preferiblemente incluye un ácido mineral, por ejemplo, ácido nítrico (HNO₃). En una realización, el ácido mineral es ácido clorhídrico (HCl). En algunas realizaciones, el ácido mineral se selecciona basándose en una aplicación específica para los elementos de tierras raras. La concentración y la cantidad del ácido nítrico o del ácido clorhídrico depende de la mena que contiene

metal. En estas realizaciones, la concentración del ácido mineral es tal que el pH es menor que 1. En las etapas 144 y 146 no se produce trituración y separación de la mena que contiene metal en sustancias valiosas o residuos.

5 La etapa de lixiviación 146 proporciona una disolución de lixiviación que comprende al menos un ion metálico, tierras raras y un material sólido, tal como se indica en el bloque 148. A la etapa de lixiviación 146 le sigue una etapa de separación de líquido-sólido, en la que el material sólido se separa de la disolución de lixiviación para formar un concentrado de metal acuoso, tal como se indica en el bloque 150. El concentrado de metal acuoso puede precipitarse para retirar selectivamente dicho al menos un ion metálico de la disolución de lixiviación y obtener un precipitado de elementos de tierras raras en forma de oxalatos o hidróxidos de tierras raras, tal como se indica en el bloque 152. El precipitado de los hidróxidos de tierras raras u oxalatos de tierras raras se calienta en aire para formar un óxido de los elementos de tierras raras, tal como se indica en el bloque 154. El óxido de tierras raras se mezcla con una sal de amonio y se calienta en aire seco/nitrógeno en una etapa de conversión de tierras raras, tal como se indica en el bloque 156. Se forma una mezcla de sales de tierras raras anhídrica y se proporciona en una disolución acuosa, tal como se indica en el bloque 158. Por último, los elementos de tierras raras se separan de la disolución acuosa mediante un proceso de electrodeposición, tal como se indica en el bloque 160. Durante el proceso de electrodeposición 160, los elementos de tierras raras se laminan separándolos de la disolución acuosa usando un ánodo de sacrificio.

20 En otra realización, las tierras raras 118 se extraen de las menas 100 y relaves que portan tierras raras. El proceso de extracción puede usarse para la recuperación de elementos de tierras raras 118 a partir de productos industriales, tales como imanes o fósforos. La etapa de lixiviación 102 incluye cualquier concentración de ácido. Los elementos de tierras raras 118 se retiran de la disolución de lixiviación de ácido nítrico 104 mediante titulación con óxido de magnesio (MgO) 120, y después la disolución con el pH ajustado se seca por pulverización para recuperar el nitrato de magnesio (Mg(NO₃)₂) 124 a MgO 120 y el óxido nítrico (NO_x) 128. El óxido nítrico (NO_x) 128 después se burbujea a través de agua para recuperar el ácido.

25 En una realización, los elementos de tierras raras 118 están en un concentrado o disolución de sólidos, en lugar de ser elementos de tierras raras individuales. El tiempo se disminuye desde 10 horas por proceso de Gerd Meyer hasta 6 horas, y la temperatura disminuye de 230 °C a 200 °C. En esta realización, la etapa de conversión de las tierras raras se realiza en aire seco/nitrógeno 132, en lugar de a un vacío dinámico, puesto que el agua provoca la oxidación del cloruro de tierra rara para producir un oxiclورو. El método se emplea para retirar las fracciones de impurezas del concentrado de tierras raras líquido 112 generado a partir del proceso de extracción y laminado. En esta realización, el exceso de cloruro de amonio se condensa de la fase gaseosa para su recuperación y reutilización. El gas amoniaco se burbujea a través del agua para recuperarlo y se hace reaccionar con HCl para regenerar el cloruro de amonio, y se reutiliza en el proceso de conversión de tierras raras.

35 Los expertos en la técnica entenderán, por tanto, que los procesos de la presente descripción pueden usarse en combinación con diversos procesos para tratar materiales que portan metales. De hecho, pueden realizarse diversos tratamientos diferentes con los materiales que portan metales en los procesos de la presente descripción que incluyen la recuperación de al menos un elemento de tierra rara.

40 La anterior descripción de la realización preferida de la presente invención se ha presentado como ilustración y descripción. No pretende ser exhaustiva ni limitar la invención a la forma concreta descrita. Son posibles muchas modificaciones y variaciones a la luz de las anteriores indicaciones. Se pretende que el alcance de la presente invención no se vea limitado por esta descripción detallada, sino por las reivindicaciones.

REIVINDICACIONES

- 1.- Un método para extraer y separar elementos de tierras raras, en el que el método comprende las siguientes etapas:
- 5 proporcionar una mena que contiene un elemento de tierra rara;
- triturar la mena que contiene un elemento de tierra rara para formar una mena en polvo;
- lixiviar la mena en polvo con al menos un ácido mineral para formar una disolución de lixiviación que comprende un elemento de tierra rara y un material sólido;
- separar el material sólido de la disolución de lixiviación para formar un concentrado de tierra rara acuoso;
- 10 precipitar el concentrado de tierra rara acuoso para retirar selectivamente el elemento de tierra rara de la disolución de lixiviación y para obtener un precipitado del elemento de tierra rara;
- calentar el precipitado del elemento de tierra rara para formar un óxido del elemento de tierra rara;
- mezclar y calentar el óxido del elemento de tierra rara con una sal de amonio para formar sales de tierras raras anhidras;
- 15 formar una mezcla de las sales de tierras raras anhidras en una disolución acuosa; y
- separar el elemento de tierra rara de la disolución acuosa mediante un proceso de electrodeposición usando un ánodo de sacrificio.
- 2.- Un método para extraer elementos de tierras raras a partir de una mena que contiene tierras raras, comprendiendo dicho método las siguientes etapas:
- 20 triturar la mena que contiene tierras raras para formar una mena en polvo;
- lixiviar la mena en polvo con al menos un ácido mineral para formar una disolución de lixiviación que comprende al menos un elemento de tierra rara y un material sólido;
- separar el material sólido de la disolución de lixiviación;
- añadir ácido oxálico a la disolución de lixiviación para precipitar un concentrado de oxalato de tierras raras;
- 25 calentar el concentrado de oxalato de tierras raras en aire para formar un óxido del concentrado de tierras raras;
- mezclar el óxido del concentrado de tierras raras con una sal de amonio y calentar en aire para formar sales de tierras raras anhidras;
- formar una mezcla de las sales de tierras raras anhidras en una disolución acuosa; y
- 30 separar los elementos de tierras raras de la disolución acuosa mediante un proceso de electrodeposición usando un ánodo de sacrificio.
- 3.- El método de la reivindicación 2, en el que el ácido mineral está a una concentración con un pH menor que 1.
- 4.- El método de la reivindicación 3, en el que el ácido mineral se selecciona del grupo de ácidos minerales que comprende: HCl, HNO₃, y H₂SO₄.
- 35 5.- El método de la reivindicación 2, en el que el método comprende además la etapa de retirar al menos un ion metálico de la disolución de lixiviación.
- 6.- El método de la reivindicación 5, en el que la etapa de retirar al menos un ion metálico de la disolución de lixiviación comprende además la titulación con óxido de magnesio (MgO) hasta un pH de 14.
- 40 7.- El método de la reivindicación 2, en el que la etapa de añadir ácido oxálico se reemplaza por la etapa de titular con óxido de magnesio.
- 8.- El método de la reivindicación 2, en el que la etapa de añadir ácido oxálico se reemplaza por la etapa de titular con óxido de magnesio hasta un pH de 7 para generar un hidróxido de tierra rara.
- 9.- El método de la reivindicación 2, en el que la etapa de añadir ácido oxálico se reemplaza por la etapa de titular con carbonato hasta un pH de 7 para generar un concentrado de carbonato.

10.- Un método para extraer elementos de tierras raras a partir de un material de mena que contiene elementos de tierras raras, comprendiendo dicho método las siguientes etapas:

lixiviar el material de mena con una disolución de ácido mineral, en el que la disolución de ácido mineral comprende un compuesto de oxalato;

5 agitar la disolución de ácido mineral para agotar los elementos de tierras raras del material de mena;

separar el material de mena agotado de la disolución de ácido mineral;

titular con una base para producir un concentrado de oxalato de tierras raras;

retirar al menos un ion metálico del concentrado de oxalato de tierras raras;

añadir ácido oxálico para precipitar un concentrado de oxalato de tierras raras;

10 calentar el concentrado de oxalato de tierras raras en aire para formar un óxido del concentrado de tierras raras;

mezclar el óxido de los elementos de tierras raras con una sal de amonio y calentar para formar sales de tierras raras anhidras;

formar una mezcla de las sales de tierras raras anhidras en una disolución acuosa; y

15 separar los elementos de tierras raras de la disolución acuosa mediante un proceso de electrodeposición usando un ánodo de sacrificio.

11.- El método de la reivindicación 10, en el que el compuesto de oxalato comprende oxalato de amonio.

12.- El método de la reivindicación 10, en el que la base está compuesta de óxido de magnesio.

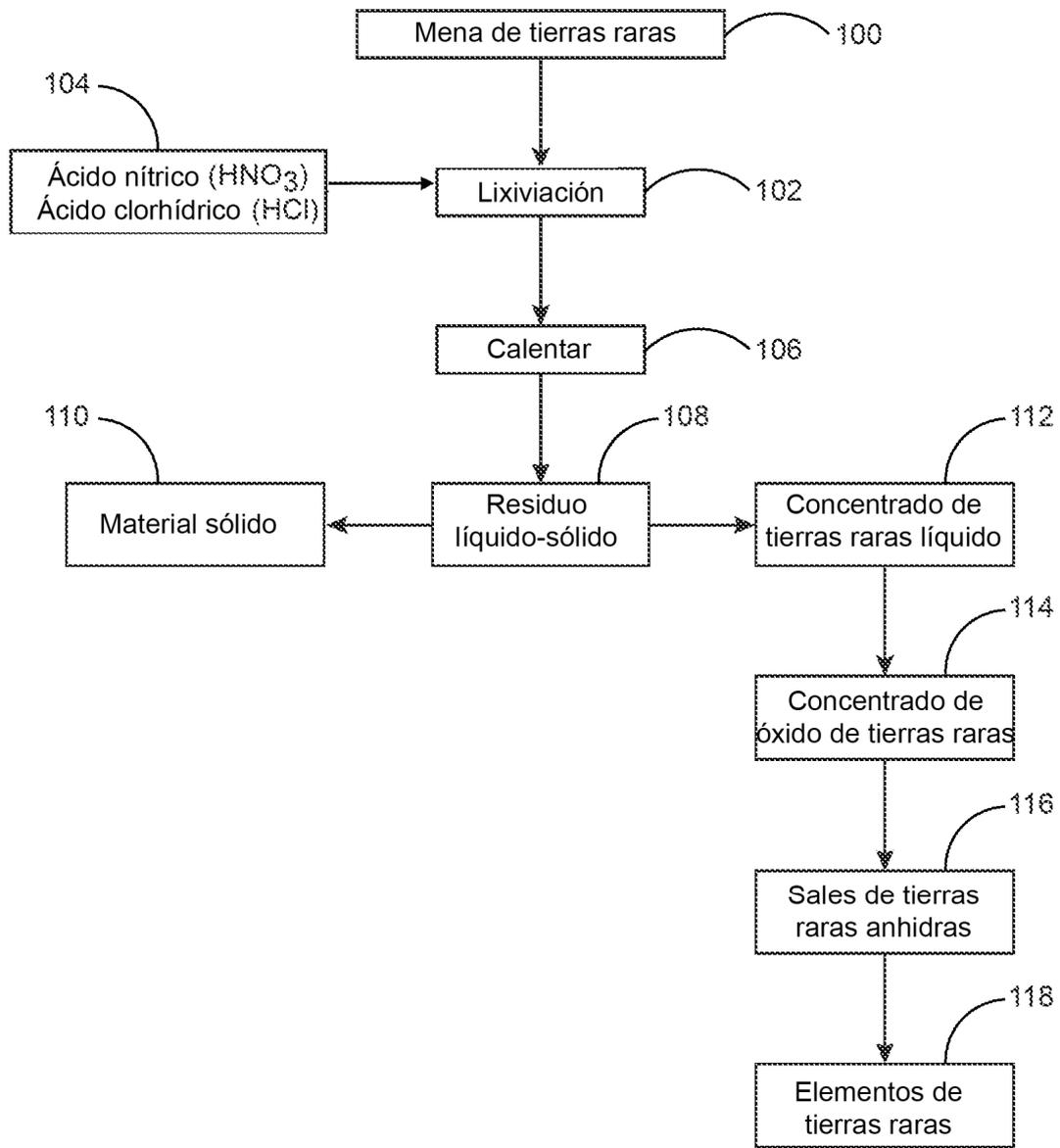


FIG. 1

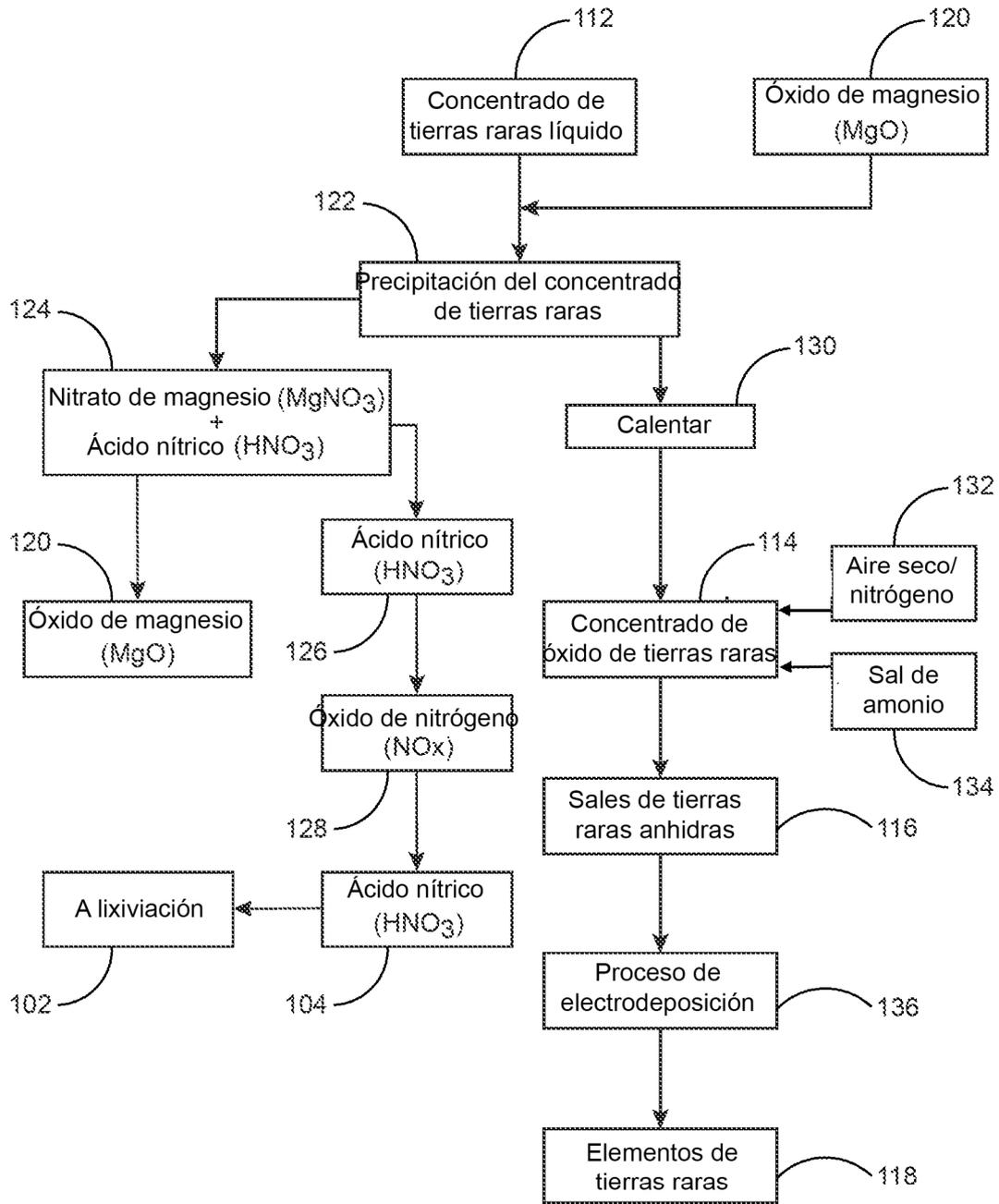


FIG. 2

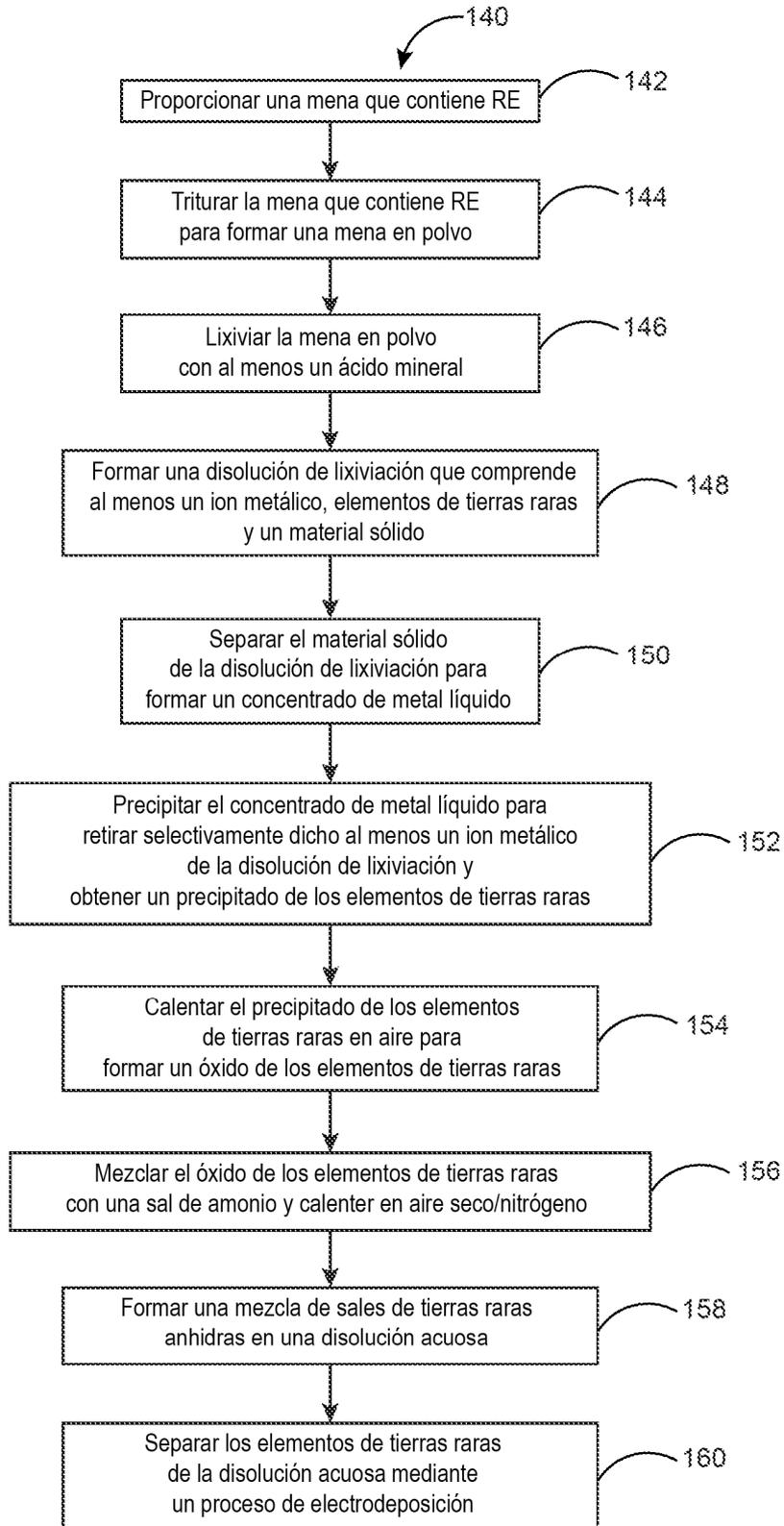


FIG. 3