



(12) Ausschließungspatent

(11) DD 297 455 A5

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1  
Patentgesetz der DDR  
vom 27. 10. 1983  
in Übereinstimmung mit den entsprechenden  
Festlegungen im Einigungsvertrag

5(51) C 22 B 3/08  
C 22 B 3/44  
C 22 B 3/22  
C 22 B 59:00

**DEUTSCHES PATENTAMT**

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

---

(21) DD C 22 B / 343 706 0 (22) 29.08.90 (44) 09.01.92

---

(71) siehe (73)

(72) Cailly, Francinet; Mottot, Yves, FR

(73) RHONE-POULENC CHIMIE, 25, Quai Paul Doumer, 92408 Courbevoie, FR

(74) Dr. H. G. Eggert, Patentanwalt, Räderscheidtstraße 1, W - 5000 Köln 41, DE

---

(54) Verfahren zur Aufbereitung von Seltenerdmetalle enthaltenden Erzen

---

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Aufbereitung von Seltenerdmetalle enthaltenden Erzen, das aus einem Schwefelsäureaufschluß des Erzes in einem Reaktor 1 und anschließender Aufnahme der aufgeschlossenen Masse durch eine wäßrige Calciumnitratlösung in einem Reaktor 3 besteht. Nach Entfernung der unlöslichen Bestandteile in 7 werden die wertvollen Seltenerdmetalle durch Ausfällung in Reaktor 10 und das Filter 12 gewonnen. Die wäßrige, von Seltenerdmetallen befreite Lösung wird in Reaktor 3 zur erneuten Aufnahme der aufgeschlossenen Menge in den Kreislauf zurückgeführt.

**Patentansprüche:**

1. Verfahren zur Aufbereitung von Seltenerdmetall-Verbindungen enthaltenden Erzen, **dadurch gekennzeichnet**, daß es besteht aus:
  - (i) Erzaufschluß mit Schwefelsäure,
  - (ii) Zugabe einer Verbindung, umfassend ein Kation, das ein unlösliches Sulfat und ein Anion, das mit den Seltenerdmetallen ein lösliches Salz bildet, zur aufgeschlossenen Menge in Gegenwart von Wasser,
  - (iii) Trennung und Gewinnung der Seltenerdmetalle nach Entfernung der unlöslichen Bestandteile.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Gewinnung der Seltenerdmetalle durch Ausfällung mittels Zugabe einer mit den Seltenerdmetallen eine unlösliche Verbindung bildenden Verbindung erfolgt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß in Stufe (iii) die Ausfällung der Seltenerdmetalle durch Erhöhung des pH-Werts der Lösung auf einen Wert größer als 6 und vorzugsweise zwischen 8 und 10 erfolgt.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1, 2 oder 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß die in Stufe (ii) zugegebene Verbindung ein Nitrat oder ein Chlorid ist.
5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß die in Stufe (ii) zugegebene Verbindung ein Nitrat oder ein Chlorid eines Erdalkalimetalls wie Calciumnitrat oder -chlorid ist.
6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß der pH-Wert durch Zugabe eines Hydroxids oder Carbonats erhöht wird.
7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß vor Stufe (iii) der pH-Wert der Lösung aus Stufe (ii) auf einen pH-Wert kleiner als 5,5 und vorzugsweise kleiner als 4,5 erhöht wird.
8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß die unlöslichen Bestandteile nach Stufe (ii) entfernt werden.
9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Erz ein Erz, dessen Träger der Seltenerdmetalle Phosphate, Fluorcarbonate, Carbonate oder Silikate sind, oder jeder Seltenerdmetalle in metallischer oder Salzform enthaltender Rückstand ist.
10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß das eingesetzte Erz ein Apatit oder Bastnäsit enthaltendes Erz ist.
11. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß das eingesetzte Erz ein Rückstand aus der Herstellung von Magneten des Typs Samarium/Kobalt oder Neodym/Eisen/Bor ist.
12. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß das eingesetzte Erz ein Auflösungsrückstand des Gipses aus dem Schwefelsäureaufschluß der Phosphaterze oder der während der Konzentrierungsstufe der Rohphosphorsäuren erhaltenen Aufschlammungen ist.
13. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Erzaufschluß durch Eindickung des Erzes mit Schwefelsäure durchgeführt wird.
14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Erzaufschluß durch Einschlammung des Erzes mit Schwefelsäure durchgeführt wird.
15. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß das zur Erhöhung des pH-Wertes in Stufe (iii) und/oder vor Stufe (iii) zugegebene Hydroxid oder Carbonat ein Kation derselben Art wie das des in Stufe (ii) zugegebenen Salzes umfaßt.
16. Verfahren nach Anspruch 15, **dadurch gekennzeichnet**, daß die nach Stufe (iv) erhaltene Flüssigphase in die Stufe (ii) zurückgeführt wird.
17. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß die in Stufe (ii) zugegebene Menge der Verbindung zum Erhalten eines Verhältnisses Kation der Verbindung/in der Auslaugungsmasse vorhandenes Sulfatanion von wenigstens gleich der Stöchiometrie und vorzugsweise 10% darüber ausreichend ist.
18. Verfahren nach Anspruch 17, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Verhältnis Kation der Verbindung/Sulfatanion 50% höher als das stöchiometrische Verhältnis ist.
19. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Aufschlußstufe (i) bei einer Temperatur zwischen 100°C und 400°C durchgeführt wird.

20. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß die in Stufe (i) eingesetzte Schwefelsäure eine Schwefelsäurelösung einer Konzentration zwischen 45 % und 100 % und vorzugsweise zwischen 75 % und 95 % ist.
21. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 19, **dadurch gekennzeichnet**, daß die in der Aufschlußstufe (i) eingesetzte Schwefelsäure Oleum ist.
22. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß die in Stufe (i) eingesetzte Schwefelsäuremenge wenigstens gleich der zum Aufschluß der aufschließbaren Elemente des Erzes erforderlichen theoretischen Menge ist.
23. Verfahren nach Anspruch 22, **dadurch gekennzeichnet**, daß die vorgenannte Schwefelsäuremenge 20 % größer als die theoretische Menge ist und dieser Überschuß vorzugsweise zwischen 5 und 10 % der theoretischen Menge beträgt.

Hierzu 1 Seite Zeichnung

#### Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Behandlung eines Seltenerdmetalle enthaltenden Erzes. Gegenwärtig sind die wichtigen abgebauten Seltenerdmetallerze jene, die Trägerminerale der Seltenerdmetalle wie Monazit, Bastnäsit und Xenotim enthalten. Darüber hinaus gibt es zahlreiche andere Erze, deren Gewinnung und Aufbereitung gegenwärtig nicht rentabel sind.

Wenn das Erz einen geringen oder mittleren Gehalt an Seltenerdmetallen hat, ist es zu seiner Anreicherung erforderlich, dieses einer physikalischen Aufbereitung wie einer mechanischen Trennung nach der Schwerkraft, Flotation oder Magnettrennung zu unterwerfen. Ein solches Verfahren, das zu einer notwendigen chemischen Aufbereitung zur Gewinnung der Seltenerdmetalle hinzukommt, kann sich als kostspielig und die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens belastend erweisen.

Eine der Aufgaben der Erfindung ist die Bereitstellung eines ökonomischen Verfahrens zur Gewinnung der Seltenerden, ausgehend von diese enthaltenden Mineral, nach einem Verfahren, das insbesondere zur Vermeidung oder zu Begrenzung der vorherigen Anreicherung dieses Minerals geeignet ist.

Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht in der Bereitstellung eines Verfahrens, das zur Aufbereitung aller Arten von Erzen oder Rückständen, die Seltenerdmetalle enthalten, unabhängig von ihrer Konzentration geeignet ist.

Die Erfindung hat ebenfalls die Bereitstellung eines Verfahrens zur Aufgabe, das insbesondere zur Aufbereitung von Erzen geeignet ist, die Fluorverbindungen der Seltenerdmetalle wie die Bastnäsiterze, welche Fluorcarbonate der Seltenerdmetalle enthalten, umfassen und die Entfernung des Fluors ohne die Notwendigkeit von thermischen Behandlungen bei hoher Temperatur gestattet.

Zu diesem Zweck schlägt die Erfindung ein Verfahren zur Aufbereitung von Seltenerdmetallverbindungen enthaltenden Erzen vor, das die folgenden Stufen umfaßt:

- (i) Erzaufschluß mit Schwefelsäure,
- (ii) Zugabe einer Verbindung, umfassend ein Kation, das mit dem Sulfatanion eine unlösliche und ein Anion, das mit den Seltenerdmetallen eine lösliche Verbindung bildet, zur aufgeschlossenen Masse in Gegenwart von Wasser,
- (iii) nach Entfernung der unlöslichen Bestandteile Gewinnung der Seltenerdmetalle.

Nach einem erfindungsgemäßen Merkmal werden Trennung und Gewinnung der Seltenerdmetalle durch Zugabe einer Verbindung durchgeführt, die mit ihnen eine unlösliche Verbindung bildet.

So gestattet das Lösen der Seltenerdmetalle mittels Austausch des Sulfatanions durch ein anderes Anion wie beispielsweise das Nitrat-, Halogenid-, Acetat- und Perchloratanion, die Bildung des schwer zu lösenden Sulfats zu vermeiden und eine praktisch vollständige Gewinnung der Seltenerdmetalle durchzuführen.

Nach einem weiteren erfindungsgemäßen Merkmal ist die in Stufe (ii) zugegebene Verbindung vorteilhafterweise ein Nitrat oder ein Chlorid wie ein Nitrat oder Chlorid eines Erdalkalimetalls oder Analoges.

Die insbesondere vom wirtschaftlichen Standpunkt aus bevorzugte erfindungsgemäße Verbindung ist das Calciumnitrat oder -chlorid. Die Verbindung wird in einer Menge eingesetzt, die zum Erhalt einer vollständigen Auflösung der Seltenerdmetalle oder einfacher, zur praktisch vollständigen Ausfällung der vorhandenen Sulfatanionen ausreichend ist. So muß das Verhältnis Kation der Verbindung/Sulfatanion wenigstens gleich der Stöchiometrie, vorteilhaft 10 % darüber und vorzugsweise ein Kationenüberschuß des Salzes von etwa gleich 50 % der Stöchiometrie sein.

Die Lösung der Seltenerdmetalle wird von den unlöslichen Bestandteilen durch jedes klassische Fest-Flüssig-Trennverfahren wie beispielsweise Dekantierung, Filtration oder Zentrifugieren getrennt.

Die Gewinnung der Seltenerdmetalle wird anschließend durch Ausfällung in Form einer unlöslichen Verbindung, im allgemeinen in Form von Hydroxiden oder Carbonaten durchgeführt. Diese Ausfällung geschieht durch Erhöhung des pH-Wertes der Lösung durch Zugabe einer basischen Verbindung wie eines unlöslichen Carbonates oder Hydroxids.

Nach einer bevorzugten erfindungsgemäßen Ausführungsform, wird diese Ausfällung durch Zugabe eines Carbonates oder Hydroxids durchgeführt, das wenigstens das Kation der in Stufe (ii) zugegebenen Verbindung enthält, um diese zu regenerieren und in dieser Stufe (ii) in den Kreislauf zurückzuführen. So wird man in dem Fall, daß diese Verbindung Calciumnitrat ist, vorteilhaft Kalk als basische Verbindung zur Erhöhung des pH-Werts der Lösung, verwenden.

Dieses Merkmal weist einen wichtigen Vorteil vom Standpunkt der Wirtschaftlichkeit und der Abgabe von Abwässern auf. Tatsächlich gestattet die Rezyklisierung der nach Ausfällung der Seltenerdmetalle in Stufe (ii) erhaltenen Lösung, die Abwässer, insbesondere die nitratbelasteten, zu verringern oder sogar zu vermeiden. So werden bei der Verwendung von Kalk und Calciumnitrat die Abwässer im wesentlichen aus Calciumsulfat und die verbrauchten Ausgangsstoffe im wesentlichen aus Kalk und Schwefelsäure bestehen.

Für den Fall, daß die Seltenerdmetalle in Form ihrer Hydroxide ausgefällt werden, wird der pH-Wert der Lösung auf einen Wert größer als 6 und vorteilhaft zwischen 8 und 10 erhöht.

Nach einem weiteren erfindungsgemäßen Merkmal ist es vorteilhaft, die Erhöhung des pH-Wertes der Lösung in zwei Stufen durchzuführen, wobei in der ersten Stufe der pH-Wert bis zu einem Wert kleiner als 5,5 und vorteilhaft kleiner als 4,5 zum Ausfällen der anderen als die Seltenerdmetalle wie Eisen, Aluminium oder ihre Analogen erhöht wird.

Diese Stufe der Erhöhung des pH-Wertes der Lösung auf einen Wert kleiner als 5,5 wird entweder vor der Entfernung der unlöslichen Bestandteile oder danach durchgeführt. Bei letzterer Ausführungsform muß eine zusätzliche Stufe der Trennung der unlöslichen Verbindungen vor dem Ausfällen der Seltenerdmetalle durchgeführt werden.

Wenn diese Ausfällungsstufe der Verunreinigungen nicht durchgeführt worden ist, kann ansonsten ihre Entfernung durch erneute Schlammfällung des Endkonzentrates erreicht werden. Diese sehr kostspielige Stufe belastet in signifikanter Weise die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens.

Außerdem kann das erfindungsgemäße Verfahren durch Auswahl des in Stufe (ii) zugegebenen Salzanions in Abhängigkeit von den vorherrschenden, die Seltenerdmetalle begleitenden Verunreinigungen angepaßt werden.

So wird es, wenn das Erz kein Mangan oder dieses nur in sehr geringen Mengen enthält, vorteilhafter sein, ein Chlorid, beispielsweise Calciumchlorid in Stufe (ii) einzusetzen. In der Praxis ist Calciumchlorid wirtschaftlicher und gegenüber Umwelteinflüssen weniger empfindlich.

Nach Entfernung der unlöslichen Bestandteile, wird der pH-Wert der Lösung auf einen Wert größer als 6 erhöht, um die Seltenerdmetalle auszufällen. Der Niederschlag der gewonnenen Seltenerdmetalle kann anschließend zur Trennung der Seltenerdmetalle untereinander oder von Gemischen der Seltenerdmetalle nach Verfahren behandelt werden, die dem Fachmann wohlbekannt sind.

So bildet der Niederschlag der nach Stufe (iv) erhaltenen Seltenerdmetalle einen Rohstoff für bekannte und angewandte Trennverfahren der Seltenerdmetalle.

Beispielsweise kann dieser Niederschlag mit einer Säure wie Salz- oder Salpetersäure erneut aufgenommen werden, um eine an Seltenerdmetallsalzen konzentrierte Lösung zu erhalten. Die Seltenerdmetalle können danach durch ein klassisches Flüssig-/Flüssig-Extraktionsverfahren getrennt werden.

Ein weiterer erfindungsgemäßer Vorteil besteht in der Tatsache, daß das Verfahren die Aufbereitung sämtlicher Seltenerdmetalle enthaltender Erze oder Rückstände gestattet.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann auf sämtliche Erzarten und insbesondere auf Erze mit einem geringen Gehalt an Seltenerdmetallen angewendet werden.

Es ist selbstverständlich, daß man den Rahmen der vorliegenden Erfindung nicht verläßt, wenn man mit Erzkonzentraten arbeitet, deren Gewinnungsverfahren wohlbekannt sind beispielsweise Anreichern mittels physikalischer Methoden, Mahlen und Flotieren und/oder Konzentrierung nach der Schwerkraft auf Rütteltischen und/oder magnetischer Trennung und/oder jeder anderen physikalischen oder chemischen Methode.

Auch ist es möglich, ein Erz, das einer thermischen Vorbehandlung unterzogen wurde, einzusetzen.

Im Falle an Seltenerdmetallen armer Erze denkt man vorzugsweise an ein Erz, das eine teilweise in Schwefelsäure unlösliche Gangart hat, und man kann Quarz und die Silikate, Magnetit, Anatas, Rutil, Ilmenit, die Granate und die Zirkone aufzählen.

Als Erze, die zum erfindungsgemäßen Einsatz gut geeignet sind, sind solche zu nennen, deren Seltenerdmetallträger Phosphate, Fluorcarbonate, Carbonate oder Silikate sind.

Als Beispiele für Erze kann man die folgenden nennen, deren durchschnittlicher Gewichtsgehalt an Seltenerdmetallen, ausgedrückt als Seltenerdmetalloxide, angegeben ist:

- Erze des Phosphattyps wie die Apatite, worin die Seltenerdmetalle in das Calciumphosphatgitter eingebaut sind  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F}, \text{Cl}, \text{OH})$  (10%); Rhabdophanit  $\text{TRPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (60%); Monazit  $\text{TRPO}_4$  (65%) (TR = Seltenerdmetall). Churchit  $\text{TRPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (250%); die Familie der Crandallite beispielsweise Florenzit  $\text{TRAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$  (30%);
- Erze des Fluorcarbonattyps beispielsweise Bastnäsit  $\text{TRCO}_3\text{F}$  (75%), Synchisit  $\text{TRCa}(\text{CO}_3)_2\text{F}$  (52%);
- Erze des Carbonattyps, insbesondere Lanthanit  $\text{TR}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  (55%);
- Erze des Silikattyps, insbesondere Alianit  $(\text{TRCa})_2(\text{FeAlMg})_3(\text{SiO}_4)(\text{Si}_2\text{O}_7)\text{O}(\text{OH})$  (25%); Britholit  $\text{TR}_3\text{Ca}_2(\text{SiO}_4)_5\text{OH}$  (60%); Eudialyt  $(\text{Na}, \text{Ca})_6(\text{Zr}, \text{Fe}, \text{Mn})\text{Si}_6\text{O}_{17}(\text{O}, \text{OH}, \text{Cl})$ .

Das erfindungsgemäße Verfahren ist zur Aufbereitung von Erzen des Fluorcarbonattyps sehr gut geeignet.

Tatsächlich wird der Fluorgehalt des Erzes während des Schwefelsäureaufschlusses in Form von insbesondere Fluorwasserstoffsäure freigesetzt.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren ist es ebenfalls möglich, jede Form eines Rückstandes, sei er fest oder flüssig, aufzubereiten.

Man kann Rückstände, die Seltenerdmetalle in Salzform (Phosphate, Carbonate oder Sulfate) enthalten oder Rückstände (Pulver, Späne, Stücke, Blöcke oder Stäube) einsetzen, die meist aus der Herstellung von Magneten des TR-Co-Typs, wobei das Seltenerdmetall im wesentlichen Samarium ist, oder des TR-Fe-B-Typs anfallen, wobei das Seltenerdmetall im wesentlichen Neodym ist, und der Atomprozentgehalt der Elemente im allgemeinen 8 bis 30% Seltenerdmetall, 2 bis 28% Bor und der Rest Eisen ist.

Das Verfahren ist ebenfalls zur Aufbereitung von Rückständen der Gipsauflösung, insbesondere von Gipsen, die aus dem Schwefelsäureaufschluß der Phosphaterze stammen und von Aufschlammungen, die in der Stufe der Konzentrierung der Rohphosphorsäuren oder der Entsättigung erhalten werden, geeignet.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren ist es ebenfalls möglich, Abbaurückstände aus Eisenbergwerken, die noch Eisenoxide und Apatit enthalten, aufzubereiten. Im gleichen Fall ist es vor der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens erwünscht, das Magnetit durch magnetische Trennung, ein auf dem betreffenden Gebiet wohlbekanntes Verfahren, zu entfernen.

Die Liste der zuvor genannten Erze und Rückstände ist keinesfalls begrenzend. In dieser Erfindungsbeschreibung wird mit „Erz“ sowohl ein Seltenerdmetall enthaltendes Erz als auch ein Rückstand bezeichnet.

Entsprechend dem erfindungsgemäßen Verfahren führt man in Stufe (i) einen Erzaufschluß mittels Schwefelsäure, beispielsweise durch Eindicken oder Einschlämmen des Erzes durch.

Vor dem Säureaufschluß kann sich ein Arbeitsgang Zerkleinern und/oder Mahlen zur Freisetzung der Trägermineralart der Seltenerdmetalle als interessant erweisen. Die Korngröße hängt von der Maschenweite ab, die zwischen einigen Mikrometern, im allgemeinen 4 bis 5 Mikrometer, und 2 mm variieren kann. Wenn man jedoch einen recht schnellen Aufschluß wünscht, ist es vorteilhaft, Teilchen mit einem Durchmesser kleiner als 1 mm einzusetzen.

Die Arbeitsgänge Zerkleinern und Mahlen können in klassischer Weise, beispielsweise in einem Backenbrecher und/oder einer Kugel- oder Hammermühle, die in einem offenen oder geschlossenen Kreislauf oder in einem Klassifizierer montiert ist, durchgeführt werden.

Außer den Trägermineralen der Seltenerdmetalle werden bestimmte mineralische Verunreinigungen ebenfalls durch die Schwefelsäure aufgeschlossen. Jedoch können diese Verunreinigungen im Verfahrensverlauf oder in einer nachfolgenden Stufe entfernt werden.

Der Erzaufschluß wird mittels Schwefelsäure durchgeführt. Die Schwefelsäurekonzentration dafür ist nicht kritisch. So kann man Oleum als Schwefelsäurelösung verwenden. In diesem Fall beträgt die Konzentration der Schwefelsäurelösungen vorteilhaft zwischen 45 und 100 Gew.-% und vorzugsweise zwischen 75 und 95%.

Die eingesetzte Schwefelsäuremenge ist vom Gehalt der durch Schwefelsäure aufschließbaren Arten (Seltenerdmetalle und Verunreinigungen) abhängig. Ihre Menge ist vorzugsweise gleich der zum Aufschluß der aufschließbaren Elemente erforderlichen stöchiometrischen Menge.

Vorteilhaft wird diese Menge größer als die erforderliche stöchiometrische sein und der Überschuß wird vorzugsweise in der Größenordnung von 20% und vorzugsweise zwischen 5 und 10% liegen.

Zur Verbesserung der Ausbeute und insbesondere der Kinetik des Schwefelsäureaufschlusses ist es vorteilhaft, ihn bei einer Temperatur größer als 100°C zur Entfernung des vorhandenen Wassers und damit zur Verschiebung des Gleichgewichts durchzuführen. Der Aufschluß kann bei einer Temperatur zwischen 100°C und etwa 400°C durchgeführt werden.

Weitere Vorteile, Einzelheiten und Ergebnisse der Erfindung werden anhand der nachfolgend gegebenen Beispiele und der detaillierten Beschreibung einer bevorzugten erfindungsgemäßen Ausführungsform anhand der Figur, die ein Übersichtsschema einer bevorzugten erfindungsgemäßen Ausführungsform darstellt, verdeutlicht.

Das erfindungsgemäße Verfahren nach einer bevorzugten Ausführungsform besteht aus der Schwefelsäureeindickung eines Seltenerdmetallerzes in einem Reaktor 1 mittels Zugabe einer Schwefelsäurelösung durch 2.

Nach Umsetzung und Schwefelsäureaufschluß gibt man in Reaktor 3 eine Lösung eines Salzes umfassend ein Kation, das ein unlösliches Sulfat, und ein Anion, das mit den Seltenerdmetallen ein lösliches Salz bildet beispielsweise eine Calciumnitratlösung. Diese Zugabe erfolgt durch 4.

Im Reaktor 3 sind die Seltenerdmetalle gelöst. Das so hergestellte Reaktionsgemisch wird in Reaktor 5 eingefüllt. Der pH-Wert dieses Milieus wird danach auf einen Wert kleiner als 5,5 beispielsweise 3 mittels Kalkzugabe durch 6 erhöht.

So fällen die Verunreinigungen wie Eisen und Aluminium, die während der Aufnahme durch die Calciumnitratlösung in Lösung gegangen sind, im allgemeinen in Form ihrer Hydroxide in 3 aus.

Das Reaktionsmilieu wird danach in 7 filtriert und die unlöslichen Bestandteile, die insbesondere aus den durch die Schwefelsäure nicht aufgeschlossenen Stoffen und den in Reaktor 5 ausgefallenen Verunreinigungen bestehen, werden durch 8 entfernt.

Die Flüssigphase wird anschließend durch 9 in einen weiteren Reaktor 10 eingespeist. In diesem Reaktor 10 wird der pH-Wert der Flüssigphase auf einen Wert größer als 6 beispielsweise 8,5 mittels Kalkzugabe durch 11 erhöht, um so eine Ausfällung der Seltenerdmetalle in Form ihrer Hydroxide zu erreichen.

Auch kann man Calciumcarbonat zur pH-Erhöhung einsetzen, wobei die Seltenerdmetalle in Form ihrer Carbonate ausgefällt werden.

Der Niederschlag der Seltenerdmetalle wird in 12 getrennt und durch 13 gewonnen.

Die im wesentlichen Calciumnitrat enthaltende Flüssigphase wird anschließend durch 4 in Reaktor 3 in den Kreislauf zurückgeführt.

Insbesondere kann der Rückführungskreislauf der Calciumnitratlösung eine Reinigung 4a und eine Einspeisung einer frischen Lösung 4b zur Einstellung und Regelung des Calciumnitratgehaltes der Lösung und ihres Umsatzes umfassen.

Die Rückführungsleitung 4 der Calciumnitratlösung ist für das Verfahren nicht zwingend. Tatsächlich ist es leicht vorstellbar, daß die im Reaktor 3 zugegebene Lösung eine frische Salzlösung sein und daß die in 12 abgetrennte Flüssigphase als Abwasser abgesaugt werden kann. Diese Ausführungsform wird insbesondere angewandt, wenn das Kation der durch 4 in Reaktor 3 zugegebenen Verbindung verschieden von dem der zur Erhöhung des pH-Wertes in den Reaktoren 5 und 10 eingesetzten ist. Jedoch ist die veranschaulichte Ausführungsform bevorzugt, da die Zurückführung der Flüssigphase in den Kreislauf die Verringerung der abgegebenen Abwassermenge gestattet.

Es ist ebenfalls leicht verständlich, daß die in 12 erhaltene Flüssigphase vollständig oder teilweise in den Kreislauf zurückgeführt werden kann.

Des weiteren kann abhängig vom Charakter der die Seltenerdmetalle begleitenden Verunreinigungen die in Reaktor 5 durchgeführte pH-Wert-Erhöhung entfallen und die Seltenerdmetalle danach direkt in 10 ohne vorhergehende Entfernung der Verunreinigungen ausgefällt werden.

Nachfolgend werden erfindungsgemäße Ausführungsbeispiele zur Verdeutlichung der Erfindung wiedergegeben. Die gegebenen Prozentgehalte sind Gewichtsprozent, sofern nichts anderes angegeben ist.

#### Beispiel 1

100 g Erz mit einer durchschnittlichen Korngröße von 100 µm und einem Gehalt an Seltenerdmetallen (ausgedrückt als Oxid,  $TR_2O_3$ ) von 28%, das Fluor, Phosphor und zahlreiche andere Elemente enthält, wird mit 120 g 92%iger Schwefelsäure 2 h lang bei 300°C aufgeschlossen.

Das so hergestellte Gemisch wird zerkleinert und anschließend einer Auslagerung durch 2l einer 100 g/l-Calciumnitratlösung unterworfen.

Diese Auslagerung wird 1 h bei Umgebungstemperatur (etwa 20°C) durchgeführt.

Das als Aufschlammung erhaltene Gemisch wird danach mittels einer Kalkmilch, die 200 g/l CaO enthält, zur Herstellung eines Gemisches mit einem pH-Wert von 3 behandelt.

Anschließend wird das Reaktionsgemisch filtriert und mit Wasser gewaschen. Die erhaltene Lösung enthält 13,1 g/l Seltenerdmetalle, ausgedrückt als  $TR_2O_3$ .

Diese Lösung wird auf 80°C erwärmt, und man gibt eine Kalkmilch mit 200 g/l CaO bis zur Erhöhung des pH-Wertes auf 8,5 zu. Die Seltenerdmetalle fallen in Form ihrer Hydroxide aus und werden durch Filtration, Waschen mit Wasser und Trocknen bei 120°C gewonnen.

Das Verfahren gestattet die Gewinnung von 33,2 g Niederschlag der Seltenerdmetalle mit folgender Zusammensetzung:

Seltenerdmetalle (ausgedrückt als $TR_2O_3$ ):	82,1%
Calcium (ausgedrückt als CaO):	0,8%
Glühverlust bei 900°C:	13,1%
Rest:	4,0%

#### Beispiel 2

Beispiel 1 wird mit der Abwandlung wiederholt, daß die Auslaugung der aufgeschlossenen Menge mit einer 90 g/l- Calciumchloridlösung durchgeführt wird.

Unter diesen Bedingungen gestattet das Verfahren die Gewinnung von 33,5 g Niederschlag der folgenden Zusammensetzung:

Seltenerdmetalle (ausgedrückt als $TR_2O_3$ ):	81,2%
Calcium (ausgedrückt als CaO):	1,0%
Glühverlust bei 900°C:	14,0%
Rest:	3,8%

#### Beispiel 3

100 g Erz mit einer durchschnittlichen Korngröße kleiner oder gleich 100 µm und mit 32,8% Seltenerdmetallen, ausgedrückt als Oxid, Fluor und zahlreichen anderen Elementen, werden mittels 100 g 62%iger  $H_2SO_4$  2 h lang bei 200°C aufgeschlossen. Nach Zerkleinern der aufgeschlossenen Menge wird sie einer Auslaugung durch 1 l einer 20 g/l-Calciumnitratlösung 1 h lang bei Umgebungstemperatur unterworfen. Die erhaltene Aufschlämmung wird mittels einer 200 g/l-Kalkmilch zur Erhöhung des pH-Wertes auf etwa 3,4 behandelt.

Nach Filtration enthält die hergestellte Lösung 30 g/l Seltenerdmetalle, ausgedrückt als  $TR_2O_3$ .

Die Seltenerdmetalle werden durch Zugabe einer 200 g/l-Kalkmilch und Erhalt eines pH-Wertes von etwa 8,5 ausgefällt. Der Niederschlag der Seltenerdmetalle nach Filtration, Waschen und Trocknung hat die folgende Zusammensetzung:

Seltenerdmetalle ( $TR_2O_3$ ):	73,7%
Calcium (CaO):	0,9%
Glühverlust bei 900°C:	16,4%
Rest:	8,9%

Diese Niederschläge der Seltenerdmetalle können anschließend durch eine Säure beispielsweise durch Salpetersäure wieder aufgenommen werden, um sie als Rohstoffe für Trennverfahren der Seltenerdmetalle wie die Flüssig-Flüssig-Extraktionsverfahren einzusetzen.

-6-

