

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum

Internationales Büro

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
2. Oktober 2014 (02.10.2014)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2014/154407 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation:

C22B 3/22 (2006.01) C22B 59/00 (2006.01)  
B01D 61/00 (2006.01) C22B 3/26 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2014/053527

(22) Internationales Anmeldedatum:  
24. Februar 2014 (24.02.2014)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
10 2013 205 508.0 27. März 2013 (27.03.2013) DE

(71) Anmelder: SIEMENS AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; Wittelsbacherplatz 2, 80333 München (DE).

(72) Erfinder: BALDAUF, Manfred; Am Kornfeld 52, 91056 Erlangen (DE). HANEBUTH, Marc; Dr.-Carlo-Schmid-Str. 190, 90491 Nürnberg (DE). TREMEL, Alexander; Hertleinstraße 75, 91052 Erlangen (DE). WOLFRUM, Sonja; Doris-Ruppenstein-Straße 9, 91052 Erlangen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW,

BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

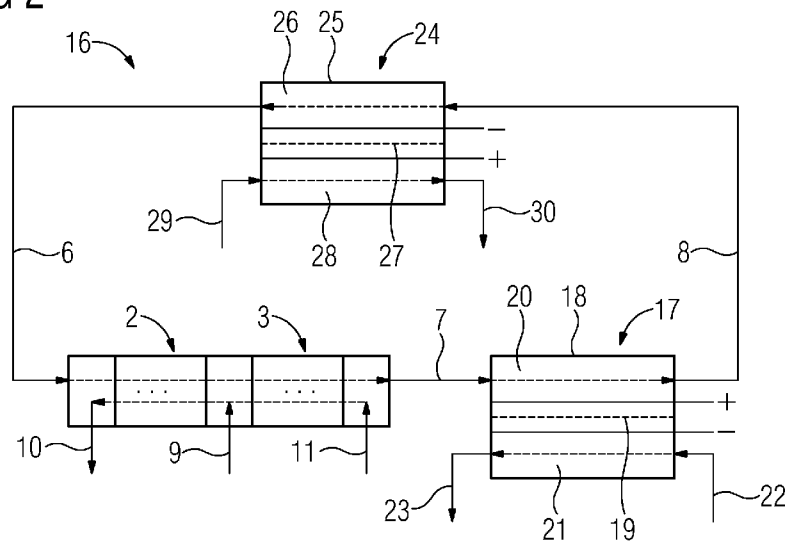
Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

(54) Title: PLANT AND PROCESS FOR SEPARATING METALS

(54) Bezeichnung : ANLAGE UND VERFAHREN ZUM SEPARIEREN VON METALLEN

FIG 2



(57) Abstract: The invention relates to a plant (16) and a process for separating metals, in particular rare earth metals. The plant comprises at least one extraction unit (2) by means of which the metals can be at least partly transferred from a solvent into an extractant. The metals can be at least partly transferred from the extractant into a stripping solution by means of at least one stripping unit (17). Here, the at least one stripping unit (17) comprises at least one electrochemical separation device (18) which has at least one membrane (19) which is permeable to ions of the metals. The at least one membrane (19) is impermeable to the extractant.

(57) Zusammenfassung:

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

WO 2014/154407 A1

---

Die Erfindung betrifft eine Anlage (16) und ein Verfahren zum Separieren von Metallen, insbesondere Seltenerdmetallen. Die Anlage umfasst wenigstens eine Extraktionseinheit (2), mittels welcher die Metalle zumindest teilweise aus einem Lösungsmittel in ein Extraktionsmittel überführbar sind. Mittels wenigstens einer Strippeinheit (17) sind die Metalle zumindest teilweise aus dem Extraktionsmittel in eine Stripplösung überführbar. Hierbei umfasst die wenigstens eine Strippeinheit (17) zumindest eine elektrochemische Trenneinrichtung (18), welche wenigstens eine für Ionen der Metalle durchlässige Membran (19) aufweist. Die wenigstens eine Membran (19) ist für das Extraktionsmittel undurchlässig.

Beschreibung

Anlage und Verfahren zum Separieren von Metallen

5 Die Erfindung betrifft eine Anlage zum Separieren von Metallen, insbesondere Seltenerdmetallen. Die Anlage umfasst wenigstens eine Extraktionseinheit, mittels welcher die Metalle  
10 zumindest teilweise aus einem Lösungsmittel in ein Extraktionsmittel überführbar sind. Bei der Anlage ist wenigstens eine Strippeinheit vorgesehen, welche dazu dient, die Metalle  
zumindest teilweise aus dem Extraktionsmittel in eine Stripplösung zu überführen. Des Weiteren betrifft die Erfindung ein Verfahren zum Separieren von Metallen. Hierbei sind  
15 vorliegend unter dem Begriff Metalle auch Verbindungen oder Ionen eines Elements zu verstehen, welche im Oxidationszustand mit der Oxidationszahl Null ein Metall darstellen.

Bei der Gewinnung von Metallen der Seltenen Erden wird zunächst diese Elementgruppe von sonstigen Bestandteilen abgetrennt. Bei den abgetrennten Bestandteilen kann es sich um  
20 Erze handeln, welche die Seltenerdmetalle enthalten, oder um Rückstände aus einem Recycling von Komponenten, welche Seltenerdmetalle aufweisen. Anschließend gilt es, die Seltenerdmetalle voneinander zu trennen, sie also untereinander zu separieren. Aufgrund der chemischen Ähnlichkeit der Metalle der  
25 Seltenen Erden ist dieser Schritt der Separation besonders aufwändig.

Nach dem derzeitigen Stand der Technik werden die Seltenerdmetalle im technischen Maßstab mit Hilfe von Mixer-Settler-Kaskaden durch die Methode der Flüssig-Flüssig-Extraktion  
30 voneinander getrennt. Innerhalb einer Mixer-Settler-Kaskade sorgen die einzelnen Mixer-Settler (Mischabsetzer) für eine sukzessive bessere Extraktion.

35

Anhand von FIG 1 soll im Folgenden eine Anlage beschrieben werden, welche dem Separieren von Seltenerdmetallen nach  
Stand der Technik dient. Die Anlage 1 umfasst eine Extrakti-

onseinheit 2, welche als Mixer-Settler-Kaskade ausgeführt ist. Der Extraktionseinheit 2 ist eine Wascheinheit 3 nachgeschaltet, und stromabwärts der Wascheinheit 3 sind eine Strippeinheit 4 und eine Regenerationseinheit 5 vorgesehen.

5 Alle diese Einheiten sind als Mixer-Settler mit mehreren Stufen ausgebildet, welche jeweils im Gegenstrom betrieben werden. Die größte Anzahl der Mixer-Settler-Stufen ist typischerweise in der Extraktionseinheit 2 und in der Wascheinheit 3 vorgesehen.

10

Durch alle diese Einheiten wird ein in einer organischen Phase vorliegendes Extraktionsmittel im Kreis geführt. Hierfür verbindet eine Leitung 6 die Regenerationseinheit 5 mit der Extraktionseinheit 2, eine Leitung 7 die Wascheinheit 3 mit  
15 der Strippeinheit 4 und eine Leitung 8 die Strippeinheit 4 mit der Regenerationseinheit 5.

Das Gemisch, welches die zu trennenden Seltenerdverbindungen aufweist, wird in Form einer wässrigen Lösung über eine Zu-  
20 leitung 9 in die Extraktionseinheit 2 geleitet. Die Seltenerdmetalle liegen hierbei meist in Form ihrer Chloride oder Sulfate in gelöster Form vor, wobei der pH-Wert im sauren Bereich liegt. Innerhalb der Mixer-Settler der Extraktionseinheit 2 wird ein Teil der Seltenerdmetalle in die organische  
25 Phase des Extraktionsmittels überführt. Bei diesem Vorgang zeigt sich eine gewisse Selektivität bezüglich der verschiedenen Seltenerdelemente, so dass teilweise eine Trennung erfolgt. Jedoch ist die Selektivität zu gering, als dass in einer Trennstufe ein befriedigend reines Produkt erzeugt werden  
30 könnte. Daher sind in der Extraktionseinheit 2 mehrere als jeweilige Mixer-Settler ausgebildete Stufen vorgesehen, welche in Bezug auf das Extraktionsmittel im Gegenstrom betrieben werden. Auf diese Weise wird die Trennung oder das Separieren von Stufe zu Stufe sukzessive besser.

35

Gemäß FIG 1 wird die organische Phase mit dem Extraktionsmittel von links nach rechts durch die Extraktionseinheit 2 und die Wascheinheit 3 geführt. Über eine Ableitung 10 wird aus

der Extraktionseinheit 2 das Raffinat abgeführt, also die wässrige Lösung, welche vorwiegend schwer extrahierbare Substanzen enthält. Die gut extrahierbaren Substanzen, insbesondere die gut extrahierbaren Seltenerdmetalle, sind nämlich in die organische Phase des Extraktionsmittels überführt. Der leichter extrahierbare Anteil der Seltenerdmetalle wird also in die organische Phase extrahiert, so dass im Wesentlichen die schwerer extrahierbaren Seltenerdmetalle in dem wässrigen Raffinat zurückbleiben.

10

In die Wascheinheit 3 wird über eine weitere Zuleitung 11 eine Waschlösung eingebracht, beispielsweise eine verdünnte Säure wie Salzsäure. Dies bewirkt, dass die Extraktion der Seltenerdmetalle in die organische Phase wieder teilweise rückgängig gemacht wird. Im organischen Extrakt, welches durch die Leitung 7 von der Wascheinheit 3 hin zur Strippeinheit 4 geführt wird, liegen dann quasi ausschließlich die besonders leicht zu extrahierenden Seltenerdmetalle vor.

20

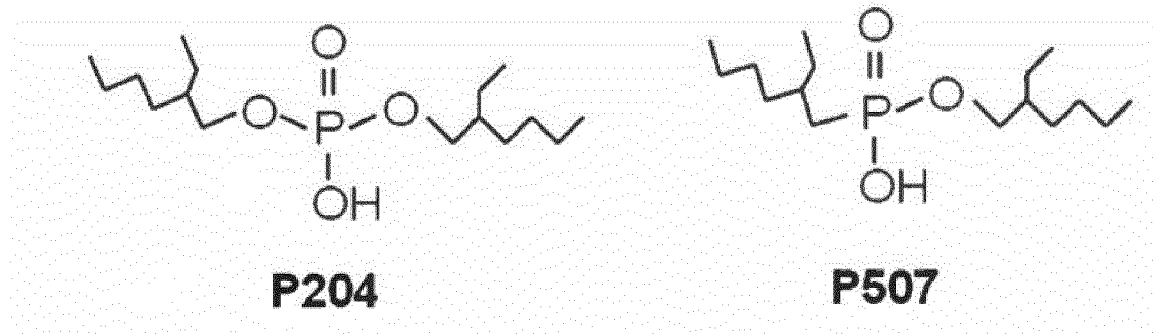
In der Strippeinheit 4 werden dann die zuvor in die das Extraktionsmittel enthaltende organische Phase überführten Seltenerdmetalle wieder in eine wässrige Phase einer konzentrierten Säure, also in eine Stripplösung überführt. Die Extraktion wird also nahezu vollständig zurückgedrängt. Hierfür wird die konzentrierte Säure über eine an die Strippeinheit 4 angeschlossene Zuleitung 12 in die Strippeinheit 4 eingebracht. An die Strippeinheit 4 ist eine Ableitung 13 angeschlossen, über welche die Stripplösung aus der Strippeinheit 4 abgeführt wird. Die Stripplösung enthält also die dem Extraktionsmittel entzogenen gestrippten Substanzen, vorliegend also die Seltenerdmetalle.

30

Typische kationische Extraktionsmittel, welche in der organischen Phase vorliegen, sind Di-2-Ethylhexyl-Phosphorsäurediester, welches auch unter der Bezeichnung P 204 erhältlich ist, und 2-Ethylhexyl-Phosphonsäure-(2-

35

Ethylhexyl)-Ester, welches auch unter der Bezeichnung P 507 erhältlich ist. Die chemischen Strukturen sind hier gezeigt:



5

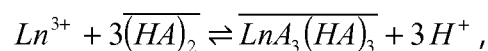
Diese Extraktionsmittel können ein Kation, nämlich  $H^+$  abgeben und dann entsprechend mit Kationen, etwa mit Kationen der Seltenerdmetalle, Verbindungen eingehen oder Komplexe bilden. Daher werden solche Extraktionsmittel als kationische Extraktionsmittel bezeichnet.

Wenn derartige kationische Extraktionsmittel nicht mit den zu extrahierenden Seltenerdmetallen beladen sind, liegen sie in Form von Dimeren vor, welche in einem organischen Lösungsmittel wie beispielsweise Kerosin gelöst sind. Die Extraktion von Seltenerdmetallen aus einer wässrigen Lösung mittels der beschriebenen kationischen Extraktionsmittel beruht auf der Tatsache, dass die Extraktionsmittel deprotonieren können. Durch die Abspaltung der Protonen entsteht eine negative Ladung der Extraktionsmittel. Die negative Ladung der Extraktionsmittelionen kann durch die Bildung von neutralen Extraktionsmittel-Seltenerd-Komplexen ausgeglichen werden. Diese neutralen Komplexe reichern sich dann in der organischen Phase an.

25

Eine Extraktionsreaktion mit einem kationischen Extraktionsmittel, welches Wasserstoffionen abspalten, also deprotonieren kann, kann durch die folgende Reaktionsgleichung beschrieben werden:

30



wobei  $\text{Ln}^{3+}$  ein Metallion derjenigen Seltenen Erden symbolisiert, welche auch als Lanthanoide bezeichnet werden.  $(\text{HA})_2$  bezeichnet das als Dimer vorliegende kationische Extraktionsmittel und A ein deprotoniertes Ion des kationischen Extraktionsmittels.

Der Oberstrich bedeutet, dass die entsprechende Spezies in der organischen Phase vorliegt. Die ionischen Spezies liegen hingegen in der wässrigen Phase vor. Aus der Reaktionsgleichung ist ersichtlich, dass bei der Extraktionsreaktion Protonen freigesetzt werden. Das Extraktionsgleichgewicht hängt somit stark vom pH-Wert ab.

Möchte man also die Ionen der Seltenerdmetalle aus der organischen Phase in die wässrige Stripplösung überführen, also die Extraktion rückgängig machen, so müssen in der Strippeinheit 4 vergleichsweise drastische Bedingungen eingestellt werden. Lediglich mit einer sehr hohen Säurekonzentration lässt sich hier nämlich erreichen, dass die Extraktion nahezu vollständig umgekehrt wird. Bei der Verwendung von kationischen Extraktionsmitteln bringt dies also den Einsatz von hochkonzentrierten Säuren mit sich, welche über die Zuleitung 12 in die Strippeinheit 4 eingebracht werden.

Dies bringt eine Reihe von Problemen mit sich. Durch den Einsatz von konzentrierten Säuren können sich negative Umwelteinflüsse ergeben. Zudem führt der Einsatz von Säuren in der Strippeinheit 4 zur Bildung von Emulsionen, so dass die Phasentrennung nur vergleichsweise schlecht funktioniert und eine niedrige Effizienz der Strippeinheit 4 zu beobachten ist.

Außerdem kann ein extrem niedriger pH-Wert beim Strippen dazu führen, dass es sogar zu einer verstärkten Extraktion der Seltenerdmetalle, also einer verstärkten Überführung derselben in die organische Phase kommt. Dies ist ein Prozess, welcher dem mit der Strippeinheit 4 gewünschten Ergebnis zuwiderläuft, die Seltenerdmetalle in die Stripplösung zu über-

führen. Beispielsweise kann es bei der Verwendung von Salzsäure als konzentrierter Säure zur Bildung von Chloriden der Seltenerdmetalle kommen, welche sich in der organischen Phase anreichern können.

5

Zudem wird durch die hohen Konzentrationen der verwendeten Säuren (es kommen 4,5 normale und 6 normale Salzsäure zum Einsatz) auch ein Teil der Säure in die organische Phase überführt. Dies macht es notwendig, die organische Phase von der Säure zu reinigen, was aufwändig ist und einen erhöhten Wasserverbrauch mit sich bringt.

10

Außerdem fallen die Seltenerdmetalle in einer stark sauren Stripplösung an. Aus einer solchen Lösung werden die Seltenerdmetalle dann üblicherweise als Seltenerd-Carbonate bzw. Seltenerd-Oxalate ausgefällt. Um dies zu erreichen, ist ein sehr großer Verbrauch an Chemikalien notwendig, nämlich um die Säure zu neutralisieren. Üblicherweise wird hier MgO bzw. NaOH eingesetzt.

20

Das Reinigen des Extraktionsmittels ist insbesondere deswegen vonnöten, weil bei der Anlage 1 das Extraktionsmittel zurückgewonnen und im Kreis geführt wird. Prinzipiell ist zwar das Extraktionsmittel, welches über die Leitung 8 von der Strippeinheit 4 her der Regenerationseinheit 5 zugeführt wird, vollständig entladen, es ist also nicht mehr mit den zu extrahierenden Seltenerdmetallen beladen. Jedoch ist in der Regenerationseinheit 5 in der Regel ein weiterer Aufarbeitungsschritt nötig, da das entladene Extraktionsmittel oft noch einen gewissen Anteil an konzentrierter Säure enthält. Als Reinigungslösung wird der Regenerationseinheit 5 hierfür über eine Zuleitung 14 Wasser oder eine Lauge wie etwa eine NaOH-Lösung zugeführt. Die beim Regenerieren anfallende Lösung etwa in Form von verdünnter Salzsäure oder abkonzentrierter Lauge wird über eine Ableitung 15 aus der Regenerationseinheit 5 abgeführt.

30

35

Als nachteilig ist bei einer solchen aus dem Stand der Technik bekannten Anlage der Umstand anzusehen, dass die Verwendung der hochkonzentrierten Säuren die oben genannten Probleme mit sich bringt.

5

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, eine Anlage und ein Verfahren der eingangs genannten Art zu schaffen, bei welcher bzw. bei welchem sich der Einsatz konzentrierter Säuren minimieren lässt.

10

Diese Aufgabe wird durch eine Anlage mit den Merkmalen des Patentanspruchs 1 und durch ein Verfahren mit den Merkmalen des Patentanspruchs 10 gelöst. Vorteilhafte Ausgestaltungen mit zweckmäßigen Weiterbildungen der Erfindung sind in den abhängigen Patentansprüchen angegeben.

15

Bei der erfindungsgemäßen Anlage umfasst die wenigstens eine Strippeinheit zumindest eine elektrochemische Trenneinrichtung. Die Trenneinrichtung weist wenigstens eine für Ionen der Metalle durchlässige Membran auf, wobei die wenigstens eine Membran für das Extraktionsmittel undurchlässig ist. Das Überführen der Ionen der Metalle in die Stripplösung bedarf also nicht einer hohen Säurekonzentration d.h. niedriger pH-Werte; vielmehr kommt hierfür elektrische Energie zum Einsatz. Diese sorgt dafür, dass die Ionen der Metalle durch die Membran hindurchtreten, während das Extraktionsmittel von der Membran zurückgehalten wird. Der Strippprozess in der Strippeinheit erfolgt also elektrochemisch oder zumindest elektrochemisch unterstützt. Die mit dem Einsatz konzentrierter Säuren verbundenen Nachteile können somit vermieden werden.

20

25

30

Die an die elektrochemische Trenneinrichtung angelegte äußere Spannung sorgt dafür, dass die Ionen von der organischen Phase in Richtung der Stripplösung transportiert werden. Beim Überführen von Seltenerdmetallen in die Stripplösung treten aufgrund der angelegten Äußeren Spannung Kationen der Seltenerdelemente durch die Membran hindurch. Diese Kationen stam-

35

men aus dem mit den Seltenerdmetallen beladenen Extraktionsmittel. Es kommt also zu einem Entladen des Extraktionsmittels, obwohl aus thermodynamischer Sicht die Bedingungen in der Stripplösung nicht für eine Rückextraktion, also für ein  
5 Zurückdrängen der Extraktion ausreichend wären. Vielmehr würden ohne das Anlegen der elektrischen Spannung an die elektrochemische Trenneinrichtung die Metalle in dem Extraktionsmittel verbleiben. Das Vorliegen der elektrischen Spannung sorgt also dafür, dass die aus thermodynamischer Sicht nicht  
10 freiwillig ablaufende Reaktion des Überführens der Metallionen aus dem Extraktionsmittel in die Stripplösung dennoch stattfindet. So lässt sich auf besonders einfache Art und Weise ein Separieren der Metalle erreichen.

15 Des Weiteren sind keine aufwändigen Vorkehrungen nötig, um die organische Phase des Extraktionsmittels von der in der Regel wässrigen Phase der Stripplösung zu trennen. Die Membran sorgt nämlich dafür, dass die beiden Phasen im Verlauf des gesamten Strippprozesses voneinander getrennt bleiben.

20

Die Membran kann insbesondere als Polymermembran ausgebildet sein und für den Zweck des Überführens von Kationen der Seltenerdmetalle in die Stripplösung als kationenselektive Membran bzw. Polymermembran. Eine solche Membran ist für Metallkationen durchlässig und für Protonen, welche etwa aus dem  
25 kationischen Extraktionsmittel stammen können.

Der Strippeinheit der Anlage kann eine Regenerationseinheit nachgeschaltet sein, die dem Regenerieren des Extraktionsmittels dient. Hierbei hat es sich als vorteilhaft gezeigt, wenn die Regenerationseinheit zumindest eine weitere elektrochemische Trenneinrichtung umfasst, welche wenigstens eine für Ionen durchlässige Membran aufweist, wobei die Membran für das Extraktionsmittel undurchlässig ist. Es ist zwar möglich, zum  
30 Regenerieren ein Reduktionsmittel zuzugeben. Jedoch hat es sich im Hinblick auf die Trennung der organischen Phase, in welcher sich das zu regenerierende Extraktionsmittel befindet, von einer zum Regenerieren eingesetzten Reinigungslösung

als besonders günstig erwiesen, auch hier eine elektrochemische Trenneinrichtung mit einer ionenselektiven Membran, insbesondere Polymermembran, vorzusehen.

5 Die elektrochemische Trenneinrichtung kann insbesondere als Elektrolyseur mit einer protonendurchlässigen Polymermembran ausgebildet sein. Ein solcher Elektrolyseur, welcher auch als PEM-Elektrolyseur bezeichnet wird, da er eine Protonenaustauschmembran (proton exchange membrane, PEM) oder  
10 Polymerelektrolytmembran (polymer electrolyte membrane, PEM) aufweist, ist vom Aufbau her besonders einfach und sorgt auf besonders zuverlässige Art und Weise für die gewünschte Phasentrennung.

15 Zusätzlich oder alternativ kann die zumindest eine elektrochemische Trenneinrichtung als Elektrodialyse-Einheit ausgebildet sein. Auch hier sorgt eine Membran, nämlich eine Ionenaustauschmembran, dafür, dass Ionen von Lösungsmitteln getrennt werden. Auch eine derartige elektrochemische Trenneinrichtung hat sich als besonders effizient für das Überführen  
20 der Metallionen aus dem Extraktionsmittel in die Stripplösung bzw. für das Regenerieren des Extraktionsmittels erwiesen.

Als weiter vorteilhaft hat es sich gezeigt, wenn auf einer  
25 Kathodenseite der elektrochemischen Trenneinrichtung der Strippeinheit eine Säure vorhanden ist. Eine verdünnte Säure auf der Kathodenseite der Trenneinrichtung sorgt nämlich dafür, dass die Ionen der Metalle, insbesondere der Seltenerdmetalle, nicht als Hydroxide ausfallen. Da hierfür jedoch  
30 eine lediglich verdünnte Säure ausreichend ist, können die Nachteile vermieden werden, welche mit dem Einsatz hochkonzentrierter Säuren einhergehen.

Die auf der Kathodenseite bevorzugt vorhandene Säure kann  
35 insbesondere dafür sorgen, dass hier ein pH-Wert im Bereich von 2 bis 4 eingestellt ist. Ein solche pH-Wert ist deutlich höher als derjenige, welcher bei einem konventionellen Strippprozess mit einer als Mixer-Settler ausgebildeten

Strippeinheit vorhanden ist, bei welchem hochkonzentrierte Säuren zum Überführen der Ionen in die Stripplösung zum Einsatz kommen.

5 Der auf der Kathodenseite bevorzugt einzustellende pH-Wert hängt jedoch auch von der Art des Extraktionsmittels ab. Zudem kann der für das Strippen mittels der elektrochemischen Trenneinrichtung besonders geeignete pH-Wert in Abhängigkeit von dem abzutrennenden Seltenerdmetall variieren. Insbesondere  
10 re kann bei den schwereren Seltenerdmetallen ein niedrigerer pH-Wert zum Einsatz kommen als bei den leichteren Seltenerdmetallen. So kann beispielsweise der pH-Wert auf der Kathodenseite der elektrochemischen Trenneinrichtung für ein Abtrennen schwerer Seltenerdmetalle um bis zu einer pH-Wert-  
15 Einheit niedriger sein als beim Überführen von leichteren Seltenerdmetallen in die Stripplösung.

Von besonderem Vorteil ist es weiterhin, wenn das Extraktionsmittel auf einer Anodenseite der elektrochemischen Trenneinrichtung der Strippeinheit in eine Verbindung überführbar  
20 ist, welche in Bezug auf das Extrahieren der Metalle inaktiv ist. Beispielsweise fällt beim Einsatz von als Dimeren vorliegenden kationischen Extraktionsmitteln auf der Anodenseite eine Peroxo-Verbindung des kationischen Extraktionsmittels  
25 an. Eine solche Peroxo-Verbindung des Extraktionsmittels ist nicht in der Lage, neutrale Komplexe mit den Ionen der Seltenerdmetalle zu bilden. Daher ist diese Peroxo-Verbindung nicht-extrahierend, und sie wird auf der Anodenseite dem Extraktionsgleichgewicht entzogen. Dies führt dazu, dass die  
30 elektrochemisch bewirkte Reaktion besonders weitgehend und ungestört abläuft, das Extraktionsmittel also nahezu vollständig elektrochemisch entladen werden kann.

Anlagentechnisch besonders einfach und aufwandsarm ist es  
35 weiterhin, wenn auf einer Anodenseite der elektrochemischen Trenneinrichtung der Regenerationseinheit Wasser vorhanden ist. Dann wird auf der Anodenseite aus dem Wasser Sauerstoff freigesetzt, und die hierbei gebildeten Protonen können durch

die Membran der elektrochemischen Trenneinrichtung hindurchtreten.

Auf der Kathodenseite der elektrochemischen Trenneinrichtung  
5 der Regenerationseinheit werden hingegen die durch die Membran hindurchgetretenen Protonen und die an der Kathode zugeführten Elektronen benutzt, um das Extraktionsmittel in seine unbeladene Form zu überführen. In dieser Form ist das Extraktionsmittel dann wieder zum Deprotonieren und anschließenden  
10 Bilden von Komplexen mit Seltenerdmetallionen ausgebildet.

Je nach den eingestellten Bedingungen, insbesondere pH-Werten, und der detaillierten technischen Ausführung der Regenerationseinheit kann hierbei sogar eine negative Spannung  
15 auftreten, d.h. es kann Energie rückgewonnen werden. Dies gilt insbesondere, wenn es gelingt, die für die elektrochemische Trenneinrichtung der Strippeinheit eingesetzte elektrische Energie besonders verlustarm zu nutzen. Dann kann nämlich bei der Rückreaktion elektrische Energie gewonnen werden.  
20 Durch Anlegen einer Spannung lässt sich jedoch die in der Regenerationseinheit stattfindende Reaktion auf jeden Fall beschleunigen.

Zudem kann, wenn auf der Anodenseite der elektrochemischen  
25 Trenneinrichtung der Regenerationseinheit Wasser vorgelegt wird, der an der Kathode der elektrochemischen Trenneinrichtung der Strippeinheit gebildete Wasserstoff stofflich oder energetisch genutzt werden. Insbesondere beim Separieren von Seltenerdmetallen kann nämlich in nachfolgenden Weiterverarbeitungsschritten Wasserstoff zum Einsatz kommen. Dies kann  
30 insbesondere in einem metallurgischen Prozess geschehen wie beispielsweise der Herstellung von Neodym enthaltenden Magneten. Hier werden nämlich Kristallite unter hohem Druck bei Vorhandensein von Wasserstoff gebildet. Jedoch ist auch eine  
35 anderweitige Nutzung des Wasserstoffs denkbar.

Von Vorteil ist es weiterhin, wenn die Anlage einen Gasabscheider aufweist, mittels welchem auf einer Kathodenseite

der elektrochemischen Trenneinrichtung der Strippeinheit gebildeter Wasserstoff aus der Stripplösung abtrennbar ist. Dann steht der Wasserstoff für weitere Einsatzzwecke in besonders reiner Form zur Verfügung.

5

Insbesondere kann es hierbei vorgesehen sein, dass der Gasabscheider derart mit einer Anodenseite der elektrochemischen Trenneinrichtung der Regenerationseinheit gekoppelt ist, dass der Wasserstoff auf der Anodenseite in diese elektrochemische Trenneinrichtung einbringbar ist. Dann wird an der Anodenseite der elektrochemischen Trenneinrichtung der Regenerationseinheit Wasserstoff oxidiert, welcher ohnehin an der elektrochemischen Trenneinrichtung der Strippeinheit anfällt. Auf diese Weise lässt sich ein besonders geringer Energieverbrauch bei dem Einsatz der elektrochemisch betriebenen Stripp- und Regenerationseinheiten erreichen.

Zudem ist hierdurch besonders leicht eine Auslegung der Anlage zu erreichen, bei welcher sich an der elektrochemischen Trenneinrichtung der Regenerationseinheit das Vorzeichen der Spannung umkehren und eine Energierückgewinnung stattfinden kann. Dies liegt an dem im Vergleich zur Oxidation des im H<sub>2</sub>O vorhandenen Sauerstoffs niedrigeren Standardpotential für die an der Anode stattfindende Oxidationsreaktion von Wasserstoff.

Der Wasserstoff, welcher auf der Anodenseite in die elektrochemische Trenneinrichtung der Regenerationseinheit eingebracht wird, kann hierbei insbesondere in einer als Transportmedium dienenden Säure auf der Anodenseite vorgelegt werden. Dies gestaltet das Einbringen des Wasserstoffs in die elektrochemische Trenneinrichtung der Regenerationseinheit besonders einfach. Zudem sorgt die Leitfähigkeit der Säure dafür, dass der elektrochemische Prozess in der Trenneinrichtung besonders ungehindert vonstattengeht.

Es kann die den Wasserstoff transportierende, insbesondere verdünnte, Säure auch in der elektrochemischen Trenneinrich-

tung der Strippeinheit zum Einsatz kommen. Hier sorgt die Säure dann dafür, dass keine schwer löslichen Hydroxide der Metallionen, insbesondere Seltenerd-Metallionen ausfallen.

5 Schließlich hat es sich als vorteilhaft gezeigt, wenn die Anlage wenigstens einen Anschluss aufweist, über welchen eine wässrige Lösung auf einer Anodenseite in die elektrochemische Trenneinrichtung der Strippeinheit einbringbar ist. Eine solche wässrige Lösung ist nämlich einerseits für den Wasser-  
10 haushalt der Membran günstig. Zudem erleichtert das Vorhandensein von Wasser den Transport von Ionen, insbesondere Metallionen, durch die Membran hindurch. Dies sorgt für ein besonders prozesssicheres Überführen der Metalle in die Stripplösung.

15

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren zum Separieren von Metallen, bei welchen es sich insbesondere um Seltenerdmetalle handeln kann, werden mittels wenigstens einer Extraktionseinheit die Metalle zumindest teilweise aus einem Lösungsmittel  
20 in ein Extraktionsmittel überführt. Mittels wenigstens einer Strippeinheit werden die Metalle dann zumindest teilweise aus dem Extraktionsmittel in eine Stripplösung überführt. Hierbei wird an der wenigstens einen Strippeinheit durch Beaufschlagen derselben mit elektrischer Energie eine elektrochemische  
25 Trennung durchgeführt. Bei dieser werden Ionen der Metalle durch eine Membran der elektrochemischen Trenneinrichtung hindurch in die Stripplösung transportiert. Demgegenüber wird das Extraktionsmittel von der wenigstens einen Membran zurückgehalten. Die elektrische Energie sorgt in der elektro-  
30 chemischen Trenneinrichtung also dafür, dass der thermodynamisch nicht freiwillig ablaufende Prozess des Überführens der Metalle in die Stripplösung vonstattengeht. Dadurch brauchen in der wenigstens einen Strippeinheit keine konzentrierten Säuren eingesetzt zu werden, um Metallionen aus dem Extrakti-  
35 onsmittel in die Stripplösung zu überführen.

Die für die erfindungsgemäße Anlage beschriebenen Vorteile und bevorzugten Ausführungsformen gelten auch für das erfindungsgemäße Verfahren und umgekehrt.

5 Die vorstehend in der Beschreibung genannten Merkmale und Merkmalskombinationen sowie die nachfolgend in der Figurenbeschreibung genannten und/oder in den Figuren alleine gezeigten Merkmale und Merkmalskombinationen sind nicht nur in der jeweils angegebenen Kombination, sondern auch in anderen Kombinationen oder in Alleinstellung verwendbar, ohne den Rahmen  
10 der Erfindung zu verlassen.

Weitere Vorteile, Merkmale und Einzelheiten der Erfindung ergeben sich aus den Ansprüchen, der nachfolgenden Beschreibung  
15 bevorzugter Ausführungsformen sowie anhand der Zeichnungen. Dabei zeigen:

FIG 1 schematisch eine dem Stand der Technik gemäße Anlage zum Separieren von Seltenerdmetallen, bei welcher  
20 in der Strippeinheit eine konzentrierte Säure zum Einsatz kommt;

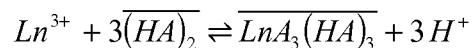
FIG 2 schematisch eine erste Variante einer Anlage zum Separieren von Seltenerdmetallen, bei welcher in  
25 der Strippeinheit und in der Regenerationseinheit PEM-Elektrolyseure zum Einsatz kommen, wobei auf der Anodenseite der Regenerationseinheit eine wässrige Lösung zugeführt wird; und

30 FIG 3 schematisch eine zweite Variante einer Anlage mit PEM-Elektrolyseuren in der Strippeinheit und in der Regenerationseinheit, wobei an der Anode der Regenerationseinheit Wasserstoff oxidiert wird.

35 Die Anlage 1 gemäß dem Stand der Technik, welche in FIG 1 schematisch gezeigt ist, ist bereits im einleitenden Teil der vorliegenden Beschreibung erläutert worden, so dass diesbezüglich auf diesen Teil verwiesen wird.

Eine in FIG 2 schematisch gezeigte Anlage 16 zum Separieren von Seltenerdmetallen weist einige Gemeinsamkeiten mit der in FIG 1 gezeigten Anlage 1 auf. So ist auch bei der Anlage 16 die Extraktionseinheit 2 als Mixer-Settler-Kaskade ausgeführt, bei welcher über die Zuleitung 9 das zu trennende, in der Regel wässrige Gemisch eingebracht wird, welches die zu trennenden Seltenerdmetall-Ionen aufweist. Das Raffinat, welches die vorwiegend schwer extrahierbaren Seltenerdmetalle aufweist, wird auch hier über die Ableitung 10 aus der Extraktionseinheit 2 abgeführt.

Das der Extraktionseinheit 2 über die Leitung 6 zugeführte kationische Extraktionsmittel liegt in Form von Dimeren vor, welche in einem organischen Lösungsmittel gelöst sind. Die Extraktion kann hierbei durch die Reaktionsgleichung:



beschrieben werden, wobei  $\text{Ln}^{3+}$  für ein Element der Seltenerdmetalle steht, nämlich ein Metallion der Seltenen Erden.  $(\text{HA})_2$  bezeichnet das als Dimer vorliegende kationische Extraktionsmittel und A ein deprotoniertes Ion des kationischen Extraktionsmittels. Der Oberstrich bedeutet, dass die entsprechende Spezies in der organischen Phase vorliegt. Die ionischen Spezies  $\text{Ln}^{3+}$  und  $\text{H}^+$  liegen hingegen in der wässrigen Phase vor.

In der sich an die Extraktionseinheit 2 anschließenden Wascheinheit 3, welche ebenfalls als Mixer-Settler-Kaskade ausgeführt ist, wird über die Zuleitung 11 die Waschlösung eingebracht, bei kationischen Extraktionsmitteln also eine verdünnte Säure wie beispielsweise Salzsäure. Im Extrakt, welches von der Wascheinheit 3 zu einer Strippeinheit 17 der Anlage 16 geführt wird, liegen somit quasi ausschließlich die leicht in das in der organischen Phase vorliegende Extraktionsmittel überführbaren Seltenerd-Metallionen als neutrale Komplexe vor.

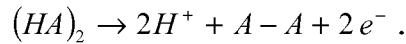
Bei der Anlage 16 gemäß FIG 2 ist jedoch im Gegensatz zu der Anlage 1 gemäß FIG 1 die Strippeinheit 17 als elektrochemische Einheit ausgeführt. Diese umfasst vorliegend wenigstens  
5 einen PEM-Elektrolyseur 18, also einen Elektrolyseur mit einer für Protonen durchlässigen Polymermembran 19. Vorliegend ist lediglich ein PEM-Elektrolyseur 18 schematisch gezeigt, jedoch kann die Strippeinheit 17 eine Mehrzahl solcher, insbesondere stufenweise hintereinandergeschalteter, PEM-  
10 Elektrolyseure 18 aufweisen.

Das mit den Ionen der Seltenerdmetalle beladene Extraktionsmittel wird auf die Seite einer Anode 20 des PEM-Elektrolyseurs 18 geleitet. Auf der Seite einer Kathode 21  
15 des PEM-Elektrolyseurs 18 wird über eine Zuleitung 22 eine verdünnte Säure in wässriger Phase eingeleitet. Diese dient als Waschlösung oder Stripplösung zum Aufnehmen der Seltenerd-Metallionen. An die Anode 20 und die Kathode 21 des PEM-Elektrolyseurs 18 wird eine äußere Spannung angelegt.  
20 Diese sorgt dafür, dass die Seltenerdmetall-Kationen von der organischen Phase in Richtung der wässrigen transportiert werden, und zwar durch die für Protonen durchlässige Polymermembran 19 hindurch. Zusätzlich treten Protonen, welche aus dem nicht mit Seltenerdmetallen beladenen kationischen Extraktionsmittel stammen, durch die Polymermembran 19  
25 hindurch.

Obwohl aus thermodynamischer Sicht die Bedingungen in der wässrigen Phase, welche auf der Seite der Kathode 21 vor-  
30 liegt, nicht für ein Überführen der Metallionen in dieselbe ausreichend wären, sorgt die elektrische Spannung dafür, dass genau dieser Strippprozess stattfindet. Die Seltenerd-Metallionen werden also in die als Stripplösung dienende verdünnte Säure auf Seiten der Kathode 21 des PEM-Elektrolyseurs  
35 18 überführt. Die mit den Metallionen beladene Stripplösung wird über eine Ableitung 23 aus dem Raum der Kathode 21 abgezogen.

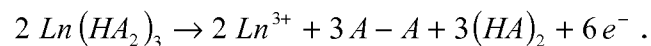
In dem wenigstens einen PEM-Elektrolyseur 18 der Strippeinheit 17 laufen folgende Reaktionen an den jeweiligen Elektroden ab:

- 5 An der Anode 20 deprotoniert das unbeladene, als Dimer vorliegende kationische Extraktionsmittel gemäß:



- 10 Die hierbei gebildeten Protonen treten durch die Polymermembran 19 hindurch in die wässrige Phase über, welche auf Seiten der Kathode 21 vorliegt. Des Weiteren geben die neutralen Komplexe der zunächst extrahiert vorliegenden Seltenerd-Metallionen eben diese Metallionen frei gemäß:

15



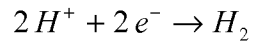
- Gemäß dieser Extraktions-Gleichgewichtsreaktion gibt also das beladene Extraktionsmittel ( $Ln(HA_2)_3$ ) die Seltenerd-Metallionen ( $Ln^{3+}$ ) frei.
- 20

- Hierbei beschreibt A-A die Peroxo-Verbindung des kationischen Extraktionsmittels. Das kationische Extraktionsmittel wird also in eine Verbindung überführt, welche in Bezug auf das Extrahieren der Metallionen ( $Ln^{3+}$ ) inaktiv ist. Dadurch wird das Extraktionsmittel der Extraktions-Gleichgewichtsreaktion entzogen. Dies führt dazu, dass eine Rückreaktion, also ein Bilden von neutralen Seltenerdkomplexen mit den Dimeren des kationischen Extraktionsmittels so gut wie nicht stattfindet.
- 25

30

Die Metallionen, also die Kationen der Seltenerdelemente ( $Ln^{3+}$ ) treten ebenfalls durch die Polymermembran 19 hindurch und gelangen so auf die Seite der Kathode 21.

- 35 Die auf Seiten der Anode 20 vorliegende organische Phase verarmt also an Metallionen, welche sich in der wässrigen Phase auf Seiten der Kathode 21 anreichern. An der Kathode 21 wird zudem gemäß:

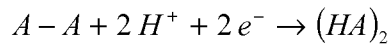


Wasserstoff gebildet. Die Stripplösung, welche über die Ab-  
5 leitung 23 von der Kathode 21 abgeführt wird, enthält also  
die aus der organischen Phase auf Seiten der Anode 20 extra-  
hierten Metallionen und Wasserstoff.

Das in die nicht extrahierende Peroxo-Verbindung umgewandelte  
10 Extraktionsmittel wird nun anschließend wieder regeneriert.  
Dies geschieht in einer Regenerationseinheit 24 der Anlage  
16. Hier wird die mit der elektrochemisch betriebenen  
Strippeinheit 17 erzeugte Peroxo-Verbindung wieder zurück in  
das Extraktionsmittel umgewandelt. Auch die Regenerationsein-  
15 heit 24, welcher die organische Phase mit der Peroxo-  
Verbindung über die Leitung 8 zugeführt wird, wird vorliegend  
elektrochemisch betrieben. Auch hier kommt also wenigstens  
ein PEM-Elektrolyseur 25 zum Einsatz, wobei vorliegend ledig-  
lich ein PEM-Elektrolyseur 25 der Regenerationseinheit 24  
20 schematisch gezeigt ist.

An diesem PEM-Elektrolyseur 25 verläuft lediglich der Strom-  
fluss im Vergleich zur Strippeinheit 17 in die entgegenge-  
setzte Richtung. Die organische Phase wird an einer Kathode  
25 26 des PEM-Elektrolyseurs 25 vorgelegt. Die Kathode 26 ist in  
dem PEM-Elektrolyseur 18 der Strippeinheit 17 analoger Weise  
über eine Polymere Membran 27 von einer Anode 28 des PEM-  
Elektrolyseurs 25 getrennt. Bei der Anlage 16 gemäß FIG 2  
wird für die Regeneration Wasser verwendet. Es wird also als  
30 Reinigungslösung eine verdünnte Säure oder Wasser über eine  
Zuleitung 29 in die Anode 28 des PEM-Elektrolyseurs 25 einge-  
bracht.

Im PEM-Elektrolyseur 25 laufenden die im Folgenden geschil-  
35 derten Reaktionen an den jeweiligen Elektroden ab. An der Ka-  
thode 26, an welcher die organische Phase vorliegt, wird ge-  
mäß:



die Peroxo-Verbindung des kationischen Extraktionsmittels wieder in das zum Extrahieren geeignete Extraktionsmittel um-  
5 gewandelt, welches als Dimer vorliegt.

Demgegenüber wird an der Anode 28, an welcher die wässrige Phase vorliegt, gemäß:



Sauerstoff gebildet, wobei die Protonen durch die Polymermembran 27 hindurchtreten. Die an der Kathode 26 des PEM-Elektrolyseurs 25 der Regenerationseinheit 24 ablaufende  
15 Reaktion ist die Rückreaktion der an der Anode 20 des PEM-Elektrolyseurs 18 der Strippeinheit 17 ablaufenden Reaktion. Es ist daher möglich, an dem wenigstens einen PEM-Elektrolyseur 25 der Regenerationseinheit 24 elektrische Energie für die Reaktion an dem PEM-Elektrolyseur 18 der  
20 Strippeinheit 17 rückzugewinnen.

Das regenerierte Extraktionsmittel wird anschließend über die Leitung 6 wieder in die Extraktionseinheit 2 der Anlage 16 eingebracht. Die über eine Ableitung 30 aus dem Raum der Anode 28 des PEM-Elektrolyseurs 25 der Regenerationseinheit 24  
25 abgezogene Waschlösung enthält bei der Anlage 16 gemäß FIG 2 auch Sauerstoff.

Bei einer in FIG 3 schematisch gezeigten Variante der Anlage 30 16 umfasst die Strippeinheit 17 ebenfalls den wenigstens einen PEM-Elektrolyseur 18. Hier wird jedoch das über die Ableitung 23 aus dem Raum der Kathode 21 des PEM-Elektrolyseurs 18 abgezogene Produktgemisch einem Gasabscheider 31 zugeführt. Über eine Leitung 32 wird aus diesem Gasabscheider 31  
35 die Stripplösung mit den Seltenerd-Metallionen abgezogen, von welcher gasförmige Bestandteile wie etwa der gebildete Wasserstoff abgetrennt wurden.

Der in dem Gasabscheider 31 abgetrennte Gasstrom wird über eine Leitung 33 in die Zuleitung 29 eingebracht, über welche der PEM-Elektrolyseur 25 der Regenerationseinheit 24 auf Seiten der Anode 28 mit der Reinigungslösung in Form der verdünnten Säure oder mit Wasser beaufschlagt wird. Auch hier weist also die Regenerationseinheit 24 den wenigstens einen PEM-Elektrolyseur 25 auf, bei welchem die Kathode 26 von der Anode 28 mittels der Polymermembran 27 abgetrennt ist. An der Kathode 26 findet die mit Bezug auf FIG 2 beschriebene Reaktion in der organischen Phase statt. Demgegenüber wird an der Anode 28 des PEM-Elektrolyseurs 25 gemäß:



der Wasserstoff oxidiert. Es wird also der im Gasabscheider 31 abgetrennte Wasserstoff für die Regeneration der Peroxo-Verbindung genutzt. Hierbei lässt sich besonders viel Energie rückgewinnen. Zudem kann bei einer weitestgehend vollständigen Abtrennung des Wasserstoffs mittels des Gasabscheiders 31 dieser für eine nahezu komplette Regeneration des Extraktionsmittels genutzt werden.

Da der beim Strippprozess der Anlage 16 gemäß FIG 3 entstehende Wasserstoff in die Regenerationseinheit 24 eingeleitet wird, kommt es zu einer Absenkung der für die Regeneration in der Regenerationseinheit 24 vorzusehenden Spannung. Dies mindert den elektrischen Energieverbrauch der Anlage 16 insgesamt.

Es ist jedoch vergleichsweise schwierig zu bewerkstelligen, mittels des am Gasabscheider 31 abgetrennten Wasserstoffs das Extraktionsmittel vollständig in der Regenerationseinheit 24 zu regenerieren. Daher ist eine Kombination der mit Bezug auf FIG 2 und FIG 3 beschriebenen Verfahren und Anlagen 16 im Hinblick auf den Energieverbrauch und die Nutzung der im Strippprozess erzeugten Produkte besonders vorteilhaft.

Aus FIG 3 ist des Weiteren ersichtlich, dass eine Waschlösung 34, welche der Anode 28 des PEM-Elektrolyseurs 25 der Regenerationseinheit 24 zugeführt wird, auch in der Strippeinheit 17 eingesetzt werden kann. Hierfür ist die Seite der Anode 28 des PEM-Elektrolyseurs 25 mittels einer Verbindungsleitung 35 mit der Seite der Kathode 21 des PEM-Elektrolyseurs 18 der Strippeinheit 17 gekoppelt. Die als Waschlösung 34 bevorzugt eingesetzte verdünnte Säure sorgt in der Strippeinheit 17 dafür, dass auf der Seite der Kathode 21, also in der wässrigen Phase, nicht die Seltenerd-Metallionen als Hydroxide ausfallen. Zudem dient die Waschlösung 34 als Transportmedium für den Wasserstoff, und sie sorgt für eine erhöhte Leitfähigkeit, welche für den in der Regenerationseinheit 24 und der Strippeinheit 17 stattfindenden elektrochemischen Prozess vorteilhaft ist.

Aus FIG 3 ist des Weiteren ersichtlich, dass in die Leitung 7, über welche der Strippeinheit 17 das Extrakt zugeführt wird, über eine weitere Zuleitung 36 eine wässrige Lösung eingebracht werden kann. Es ist also ein Anschluss vorgesehen, über welchen die wässrige Lösung auf Seiten der Anode 20 in den PEM-Elektrolyseur 18 der Strippeinheit 17 eingebracht werden kann. Diese wässrige Lösung dient dazu, dass der Kationentransport durch die Polymermembran 19 erleichtert wird. Eine solche Zuleitung 36 für eine wässrige Lösung kann auch bei der Anlage 16 gemäß FIG 2 vorgesehen sein.

Anstelle der vorliegend beispielhaft beschriebenen PEM-Elektrolyseure 18, 25 oder zusätzlich kann als elektrochemische Trenneinrichtung sowohl für die Strippeinheit 17 als auch für die Regenerationseinheit 24 eine Elektrodialyseeinheit zum Einsatz kommen. Auch hier sorgt eine Membran für die entsprechende Phasentrennung, und in der Strippeinheit 17 wird die anliegende elektrische Spannung für das Strippen der Metallionen der Seltenen Erden genutzt. Demgegenüber sorgt dann die elektrische Spannung an der Elektrodialyseeinheit der Regenerationseinheit 24 für das Aufbereiten des Extraktionsmittels, also für das Umwandeln der inaktiven Peroxo-

Verbindung in das in Bezug auf das Extrahieren der Seltenerd-Metallionen wieder aktive Extraktionsmittel.

## Patentansprüche

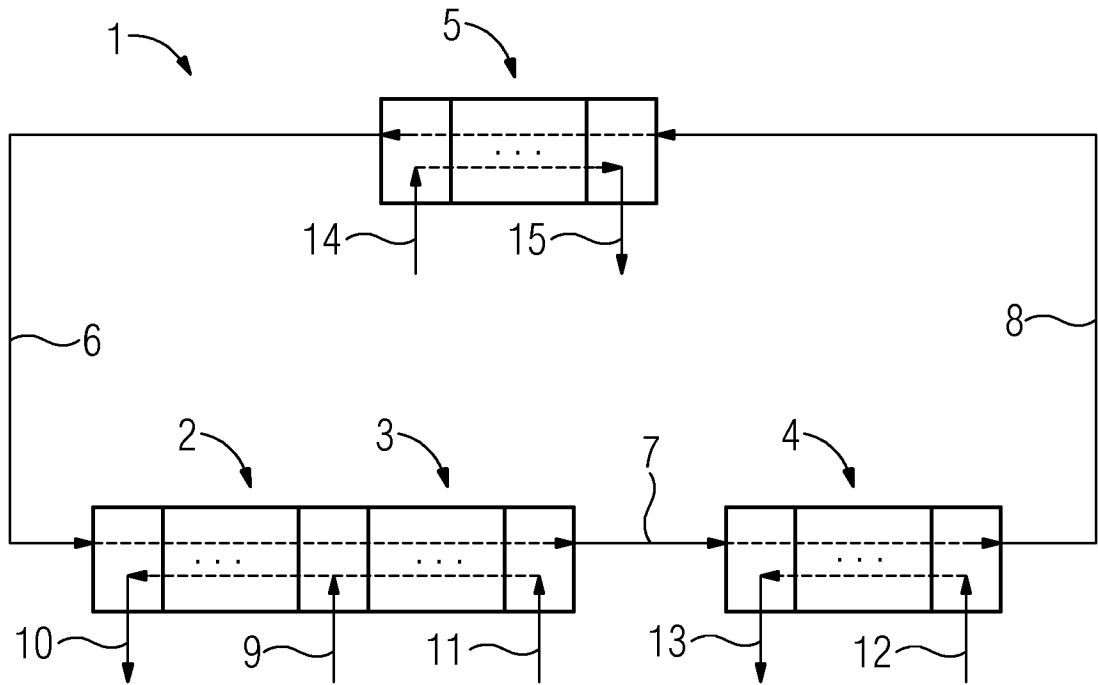
1. Anlage zum Separieren von Metallen, insbesondere Seltenerdmetallen, mit wenigstens einer Extraktionseinheit (2),  
5 mittels welcher die Metalle zumindest teilweise aus einem Lösungsmittel in ein Extraktionsmittel überführbar sind, und mit wenigstens einer Strippeinheit (17), mittels welcher die Metalle zumindest teilweise aus dem Extraktionsmittel in eine Stripplösung überführbar sind,  
10 dadurch gekennzeichnet, dass die wenigstens eine Strippeinheit (17) zumindest eine elektrochemische Trenneinrichtung (18) umfasst, welche wenigstens eine für Ionen der Metalle durchlässige Membran (19) aufweist, wobei die wenigstens eine Membran (19) für das Extraktionsmittel undurchlässig ist.  
15
2. Anlage nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der wenigstens einen Strippeinheit (17) wenigstens eine Regenerationseinheit (24) zum Regenerieren des Extraktionsmittels  
20 nachgeschaltet ist, wobei die wenigstens eine Regenerationseinheit (24) zumindest eine weitere elektrochemische Trenneinrichtung (25) umfasst, welche wenigstens eine für Ionen durchlässige Membran (27) aufweist, wobei die wenigstens eine Membran (27) für das Extraktionsmittel undurchlässig ist.  
25
3. Anlage nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die zumindest eine elektrochemische Trenneinrichtung (18, 25) als Elektrolyseur mit einer protonendurchlässigen Polymermembran und/oder als Elektrodialyse-Einheit ausgebildet ist.  
30
4. Anlage nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass auf einer Kathodenseite (21) der elektrochemischen Trenneinrichtung (18) der Strippeinheit (17) eine, insbesondere einen pH-Wert von etwa 2 bis 4 einstellende, Säure vorhanden ist.  
35

5. Anlage nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Extraktionsmittel auf einer Anodenseite (20) der elektrochemischen Trenneinrichtung (18) der Strippeinheit (17) in eine in Bezug auf das Extrahieren der Metalle inaktive Verbindung überföhrbar ist.
6. Anlage nach Anspruch 2 oder nach einem der Ansprüche 3 bis 5 in dessen RÖckbezug auf Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass auf einer Anodenseite (28) der elektrochemischen Trenneinrichtung (25) der Regenerationseinheit (24) Wasser vorhanden ist.
7. Anlage nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Anlage (16) einen Gasabscheider (31) zum Abtrennen von auf einer Kathodenseite (21) der elektrochemischen Trenneinrichtung (18) der Strippeinheit (17) gebildetem Wasserstoff umfasst.
8. Anlage nach Anspruch 7 und 2 oder nach Anspruch 7 und einem der Ansprüche 3 bis 6 in dessen RÖckbezug auf Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Gasabscheider (31) derart mit einer Anodenseite (28) der elektrochemischen Trenneinrichtung (25) der Regenerationseinheit (24) gekoppelt ist, dass der, insbesondere in eine als Transportmedium dienende Säure (34) eingebrachte, Wasserstoff auf der Anodenseite (28) in die elektrochemische Trenneinrichtung (25) einbringbar ist.
9. Anlage nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Anlage (16) wenigstens einen Anschluss (36) aufweist, über welchen eine wässrige Lösung auf einer Anodenseite in die elektrochemische Trenneinrichtung (18) der Strippeinheit (17) einbringbar ist.
10. Verfahren zum Separieren von Metallen, insbesondere Seltenerdmetallen, bei welchem mittels wenigstens einer Extraktionseinheit (2) die Metalle zumindest teilweise aus einem Lösungsmittel in ein Extraktionsmittel überföhrt werden, und

bei welchem mittels wenigstens einer Strippeinheit (17) die Metalle zumindest teilweise aus dem Extraktionsmittel in eine Stripplösung überführt werden, dadurch gekennzeichnet, dass

5 an der wenigstens einen Strippeinheit (17) durch Beaufschlagen derselben mit elektrischer Energie eine elektrochemische Trennung durchgeführt wird, bei welcher Ionen der Metalle durch eine Membran (19) hindurch in die Stripplösung transportiert werden, wobei das Extraktionsmittel von der wenigstens  
10 tens einen Membran (19) zurückgehalten wird.

**FIG 1**  
(Stand der Technik)



**FIG 2**

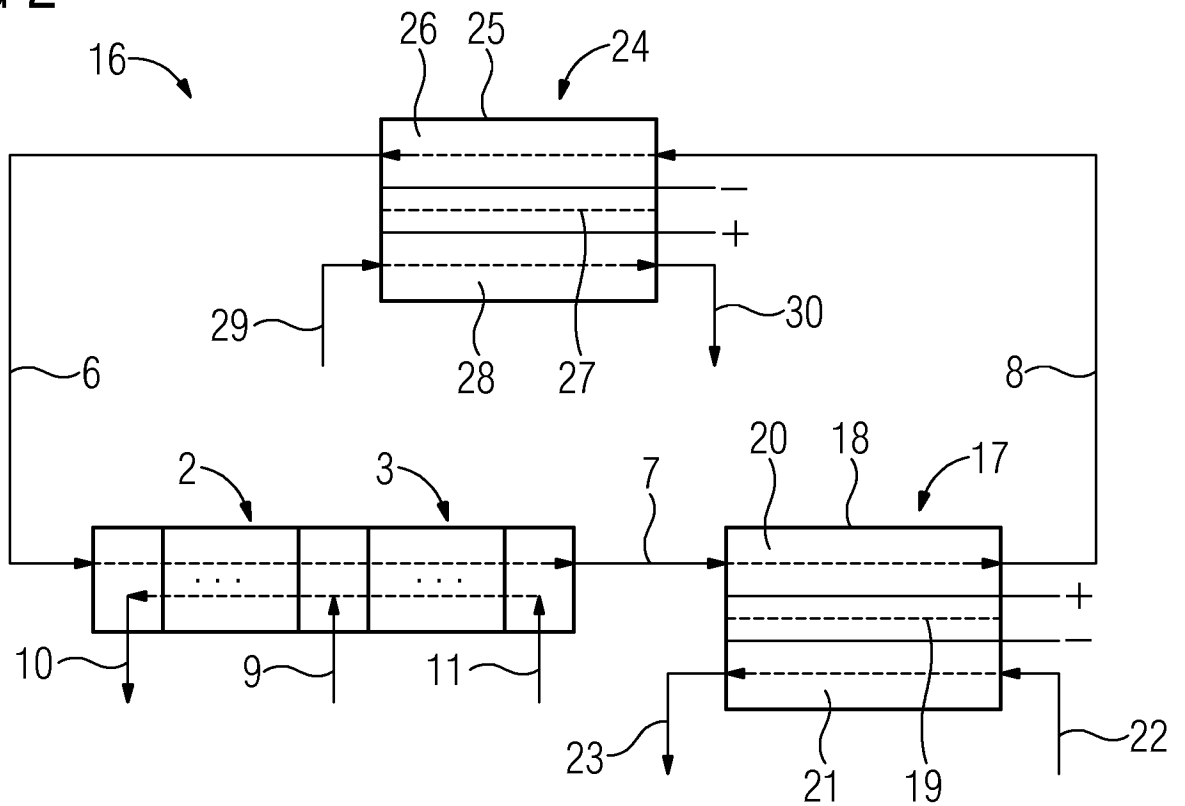
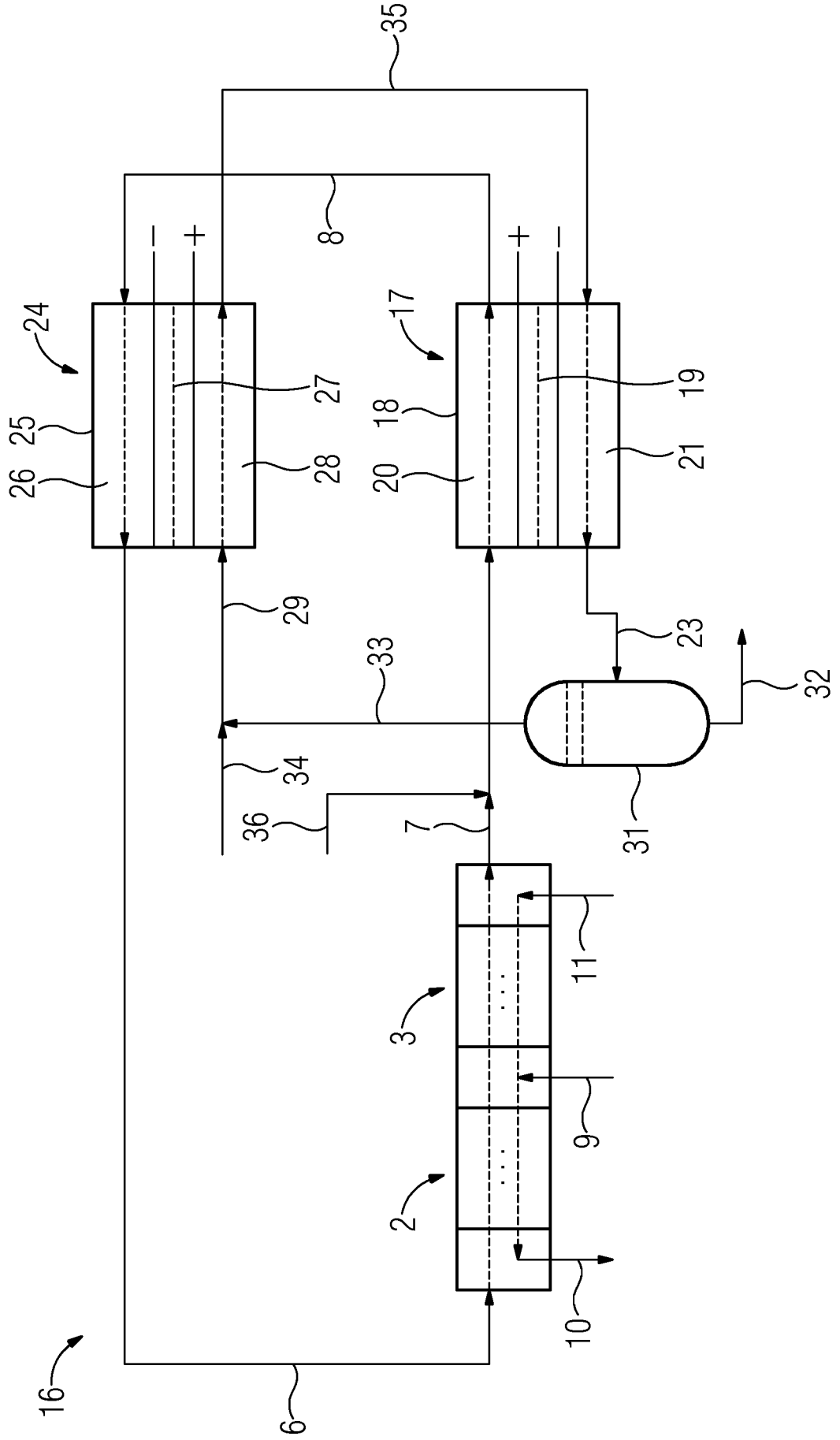


FIG 3



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No  
PCT/EP2014/053527

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
 INV. C22B3/22 B01D61/00 C22B59/00 C22B3/26  
 ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
 C22B B01D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)  
 EPO-Internal, COMPENDEX, WPI Data

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	HIRAI TAKAYUKI; KOMASAWA ISA0: "Separation of europium from samarium and gadolinium by combination of electrochemical reduction and solvent extraction", JOURNAL OF CHEMICAL ENGINEERING OF JAPAN, vol. 25, no. 6, December 1995 (1995-12), pages 644-648, XP002725217,	1,3-6,9, 10
A	the whole document ----- -/--	2,7,8

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

\* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  2 June 2014	Date of mailing of the international search report  17/06/2014
------------------------------------------------------------------------------	----------------------------------------------------------------------

Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer  Juhart, Matjaz
----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	------------------------------------------

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2014/053527

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	TONGWEN X: "Electrodialysis processes with bipolar membranes (EDBM) in environmental protection-a review", RESOURCES CONSERVATION AND RECYCLING, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHER, AMSTERDAM, NL, vol. 37, no. 1, 1 December 2002 (2002-12-01), pages 1-22, XP004393593, ISSN: 0921-3449, DOI: 10.1016/S0921-3449(02)00032-0	1,3-6,9,10
A	page 11 - page 13 -----	2,7,8
X	SU 1 497 248 A1 (KAZAKHSK KHIM METALL I [SU]) 30 July 1989 (1989-07-30)	1,3-6,9,10
A	the whole document -----	2,7,8
A	CN 101 012 499 A (UNIV YANGZHOU [CN] UNIV YANGZHOU; JINTAN XINAN CHEMICAL INST; CHANGZHO) 8 August 2007 (2007-08-08) the whole document -----	1-10

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2014/053527

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
SU 1497248	A1	30-07-1989	NONE
-----			
CN 101012499	A	08-08-2007	NONE
-----			

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. C22B3/22 B01D61/00 C22B59/00 C22B3/26 ADD.		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) C22B B01D		
Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, COMPENDEX, WPI Data		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	HIRAI TAKAYUKI; KOMASAWA ISAO: "Separation of europium from samarium and gadolinium by combination of electrochemical reduction and solvent extraction", JOURNAL OF CHEMICAL ENGINEERING OF JAPAN, Bd. 25, Nr. 6, Dezember 1995 (1995-12), Seiten 644-648, XP002725217,	1,3-6,9, 10
A	das ganze Dokument ----- -/--	2,7,8
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts	
2. Juni 2014	17/06/2014	
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter  Juhart, Matjaz	

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	TONGWEN X: "Electrodialysis processes with bipolar membranes (EDBM) in environmental protection-a review", RESOURCES CONSERVATION AND RECYCLING, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHER, AMSTERDAM, NL, Bd. 37, Nr. 1, 1. Dezember 2002 (2002-12-01), Seiten 1-22, XP004393593, ISSN: 0921-3449, DOI: 10.1016/S0921-3449(02)00032-0	1,3-6,9,10
A	Seite 11 - Seite 13 -----	2,7,8
X	SU 1 497 248 A1 (KAZAKHSK KHM METALL I [SU]) 30. Juli 1989 (1989-07-30)	1,3-6,9,10
A	das ganze Dokument -----	2,7,8
A	CN 101 012 499 A (UNIV YANGZHOU [CN] UNIV YANGZHOU; JINTAN XINAN CHEMICAL INST; CHANGZHO) 8. August 2007 (2007-08-08) das ganze Dokument -----	1-10

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2014/053527

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
SU 1497248	A1	30-07-1989	KEINE
CN 101012499	A	08-08-2007	KEINE