



(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
05.04.2017 Patentblatt 2017/14

(51) Int Cl.:
B03D 1/014^(2006.01) C22B 59/00^(2006.01)

(21) Anmeldenummer: **15187634.9**

(22) Anmeldetag: **30.09.2015**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO PL PT RO RS SE SI SK SM TR
Benannte Erstreckungsstaaten:
BA ME
Benannte Validierungsstaaten:
MA

(72) Erfinder:
• **Silin, Ivan**
52064 Aachen (DE)
• **Stark, Theresa**
52064 Aachen (DE)
• **Wolfrum, Sonja**
91052 Erlangen (DE)
• **Wotruba, Hermann**
52064 Aachen (DE)

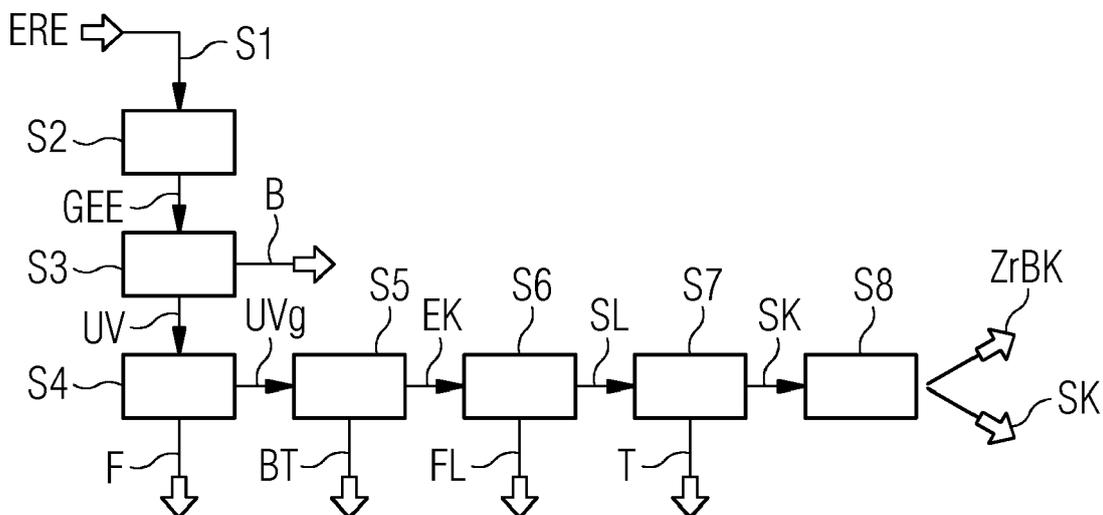
(71) Anmelder: **Siemens Aktiengesellschaft**
80333 München (DE)

(54) **VERFAHREN UND VORRICHTUNG ZUR HERSTELLUNG EINES EUDIALYT-KONZENTRATS MITTELS DIREKTER FLOTATION**

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren und eine Vorrichtung zur Herstellung eines Eudialyt-Konzentrats (EK) aus einem Ägirin aufweisenden Eudialyt-haltigen Material. Die Erfindung zeichnet sich dadurch aus, dass

in einem Schritt (S5) in lediglich einer Flotationsstufe eine direkte Flotation von Eudialyt zusammen mit Ägirin ausgeführt wird, wobei ein Sammlerreagenz Phosphor ausweist und ein Drückerreagenz ein Komplexbildner ist.

FIG 4



Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren und eine Vorrichtung zur Herstellung eines Eudialyt-Konzentrats aus einem Ägirin aufweisenden Eudialyt-haltigen Material.

[0002] Die Prozesskette von Seltenerd-haltigen Mineralien bis zu den einzelnen Seltenerd-Produkten gilt als sehr komplex und ressourcenaufwendig. Sie umfasst das Brechen des Erzes, die Feinmahlung bis zur Aufschlusskorngröße, die Konzentratbildung, das Laugen sowie die Trennung der jeweiligen Elemente. Aufgrund einer Reihe von ökologischen und ökonomischen Problemen, die der Herstellungsprozess von Seltenen Erden mit sich bringt, werden heutzutage viele Lagerstätten nicht abgebaut. Dazu zählen beispielsweise die bei der Aufbereitung mit freigesetzten, radioaktiven Begleitstoffen wie Thorium und Uran oder ebenso der hohe Bedarf an Säuren und Laugen während der aufwendigen Separation der stets miteinander vergesellschafteten Seltenen Erden. Infolge der Entwicklung neuer effizienter Technologien könnten allerdings zukünftig Lagerstätten als wirtschaftlich rentabel gelten, deren Abbau beim heutigen Stand der Technik unökonomisch wäre.

[0003] Ein hohes Potential weist in diesem Zusammenhang die Gewinnung von Seltenen Erden aus Eudialyt-haltigen Erzen auf.

[0004] Eudialyt ist ein Ringsilikat, das häufig mit Seltenen Erden angereichert ist, wobei der Gehalt an Thorium und Uran sehr gering ist. Infolge der geringen Konzentration der radioaktiven Substanzen würden die Risiken für die Umwelt während des Abbaus und der Verarbeitung wirksam reduziert werden. Ein weiterer Vorteil ist, dass der Anteil der wirtschaftlich interessanten schweren Seltenen Erden wie Dysprosium, Terbium oder Europium in Eudialyt-haltigen Erzen häufig sehr hoch ist. So kann dieser bis zu 50% des Gesamt-Seltenerdgehalts ausmachen. Hinzu kommt, dass es große Eudialyt-Vorkommen außerhalb Chinas, dem derzeit größten Produzenten an Seltenen Erden, gibt. Der Abbau von nutzbaren Eudialyt-Lagerstätten würde zu einer größeren Unabhängigkeit der westlichen Industrieländer von Rohstofflieferanten, wie es China ist, führen und damit die Möglichkeit eröffnen, den Marktpreis für Seltene Erden mit zu regulieren. Aktuell werden weltweit 140 Eudialyt-Vorkommen gezählt, wovon 37 mit Seltenen Erden angereichert sind. Sieben davon zählen zu den nutzbaren Lagerstätten, wobei sich vier in Europa, zwei in Kanada und eine in Malawi befinden. Derzeit wird Eudialyt lediglich als Nebenprodukt während der Loparit-Produktion in Lovozero auf der Kola Halbinsel mitgewonnen. Andere nutzbare Eudialyt-Lagerstätten, wie es beispielsweise Songwe, Kipawa, Ilimaussaqa oder Norra Kärr sind, befinden sich noch in der Explorationsphase. Aus diesem Grund existiert bisher wenig Knowhow zur Verarbeitung von Eudialyt-haltigen Erzen und es fehlt an effizienten Methoden, diese wirtschaftlich aufzubereiten. Um zukünftig Seltene Erden ökologisch und ökonomisch aus

diesem Erztyp gewinnen zu können, ist die Entwicklung eines effizienten Aufbereitungs- und Separationsverfahrens unabdingbar.

[0005] Derzeit stammen mehr als 95 % der weltweit produzierten Seltenen Erden aus den chinesischen Lagerstätten Bayan Obo, Sichuan und Südchina. In Bayan Obo werden die Seltenen Erden im Gegensatz zu den anderen Lagerstätten als Beiprodukt während einer Eisenerz- und Niobergewinnung mitgewonnen. Sie sind im Erz überwiegend als Bastnäsit (Fluorkarbonat) und Monazit (Phosphat) enthalten, und der Gesamtgehalt beträgt ca. 6%. Die produzierte Menge entspricht in etwa 44% des weltweiten Produktionsvolumens. In den Minen Sichuan und in Südchina werden die Seltenen Erden als Primärprodukt in Form eines Bastnäsit-Konzentrats bzw. mittels Laugen von Ionenadsorptionstonen produziert. Neben China zählen Brasilien, Indien, Malaysia und Russland zu den nennenswerten Produzenten der Seltenen Erden. Dem Abbau der genannten Lagerstätten ist gemein, dass er eine sehr hohe Belastung für die Umwelt aufgrund freigesetzter radioaktiver Substanzen und des hohen Bedarfs an Säuren und Laugen darstellt.

[0006] Nachdem in Eudialyt-haltigen Erzen trotz des hohen Gehalts an schweren Seltenen Erden die Konzentration an radioaktiven Substanzen gering ist, stellt deren Gewinnung eine interessante Alternative zum derzeitigen Seltenen Erdproduktionsverfahren dar.

[0007] Aegirin, auch Ägirin oder Akmit genannt, ist ein eher selten vorkommendes Mineral aus der Mineralklasse der "Silikate und Germanate". Es kristallisiert im monoklinen Kristallsystem mit der chemischen Zusammensetzung $\text{NaFe}^{3+}[\text{Si}_2\text{O}_6]$ und entwickelt meist lange, prismatische, nadelige Kristalle oder radialstrahlige Aggregate in den Farben grün bis schwarz. Aegirin gehört neben vielen anderen Mineralen zur Pyroxengruppe. Mit Augit bildet es eine Mischreihe. Deren Zwischenglieder werden als Aegirinaugit bezeichnet.

[0008] Es ist Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein im Vergleich zum Stand der Technik effizienteres Aufbereitungsverfahren zur Erzeugung eines im Vergleich zum Stand der Technik höher angereichertem Eudialyt-Konzentrats bereitzustellen. Es soll insbesondere ein Säurebedarf wirksam verringert und damit die Ökologie und Wirtschaftlichkeit eines Gesamtprozesses wirksam verbessert werden.

[0009] Die Aufgabe wird durch ein Verfahren gemäß dem Hauptanspruch und eine Vorrichtung gemäß dem Nebenanspruch gelöst.

[0010] Gemäß einem ersten Aspekt wird ein Verfahren zur Herstellung eines Eudialyt-Konzentrats aus einem Ägirin aufweisenden Eudialyt-haltigen Material vorgeschlagen, wobei in einem Schritt in lediglich einer Flotationsstufe eine direkte Flotation von Eudialyt zusammen mit Ägirin ausgeführt wird, wobei ein Sammlerreagenz Phosphor ausweist und ein Drückerreagenz ein Komplexbildner ist.

[0011] Gemäß einem zweiten Aspekt wird eine Vorrichtung zur Herstellung eines Eudialyt-Konzentrats aus

einem Ägirin aufweisenden Eudialyt-haltigen Material vorgeschlagen, wobei eine Mühle zur Ausführung eines Mahlens; ein Magnetscheider zur Ausführung eines Magnetscheidens; eine Klassierungseinrichtung, insbesondere ein Hydrozyklon, zur Ausführung eines Klassierens und eine angepasste Flotationseinrichtung zur Ausführung einer erfindungsgemäßen Flotation geschaffen sind.

[0012] Flotation (aus dem Englischen: to float - schwimmen) ist ein physikalisch-chemisches Trennverfahren für feinkörnige Feststoffe aufgrund der unterschiedlichen Oberflächenbenetzbarkeit der Partikel. Dabei macht man sich zunutze, dass Gasblasen sich leicht an hydrophobe, d. h. durch Wasser schwer benetzbare Oberflächen anlagern und den Partikeln Auftrieb verleihen, so dass diese schwimmen. Voraussetzung ist, dass das verwendete Gas sich selbst schwer in Wasser löst. Unter diesen Bedingungen sammeln sich an den hydrophoben Partikeloberflächen die ebenfalls hydrophoben Gasblasen. Das Verfahren wird beispielsweise im Bergbau als Aufbereitungsverfahren eingesetzt, um Erze und Gangart in einer wässrigen Aufschlammung (Suspension) zu trennen. Es hat in den meisten Anwendungsbereichen das traditionelle Abschlämmen abgelöst. Flotation gehört nicht, wie häufig irrtümlich angenommen, zu den Trennverfahren aufgrund der Dichte. Laut Definition gemäß VDMA-Einheitsblatt 24430 handelt es sich um ein Trennverfahren, bei dem in Wasser dispergierte oder suspendierte Stoffe durch anhaftende Gasblasen an die Wasseroberfläche transportiert und dort mit einer Räumrichtung entfernt werden.

[0013] Direkte Flotation bedeutet hier insbesondere, dass Eudialyt in Anwesenheit von Ägirin in lediglich einer Stufe mittels Flotation zu einem Eudialyt-Konzentrat hochangereichert wird.

[0014] In dem vorgeschlagenen Verfahren und der Vorrichtung wird Ägirin mittels des Drückerreagenz in Suspension gehalten.

[0015] Es ist erkannt worden, dass es eine Möglichkeit wäre beispielsweise, den Eudialyt nach der Magnetscheidung mittels Flotation aus dem Vorkonzentrat abzutrennen. Allerdings haben bisherige Ergebnisse bestätigt, dass Eudialyt nicht selektiv in Anwesenheit von Ägirin flotiert werden kann. Lediglich Ägirin konnte direkt flotiert werden, indem Eudialyt erfolgreich gedrückt wurde. Um schließlich ein hoch angereichertes Eudialyt-Konzentrat zu erhalten, wäre ebenso in diesem Fall eine weitere Flotationsstufe nötig, wodurch sich der apparative Aufwand sowie der Bedarf an Chemikalien, Wasser und Energie erhöhen würde.

[0016] Insbesondere der beschriebene Stand der Technik zeigt, dass eine Gewinnung von Seltenen Erden aus Eudialyt-haltigen Erzen aufgrund fehlender effizienter Aufbereitungsverfahren derzeit nicht wirtschaftlich ist. Daher werden neue Verfahren vorgeschlagen, um mit der derzeitigen Seltenerdproduktion in China konkurrieren zu können.

[0017] Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein

Verfahren zur direkten Flotation von Eudialyt in Anwesenheit von Ägirin.

[0018] Mittels der vorgeschlagenen Methode bzw. des vorgeschlagenen Verfahrens ist es erstmalig möglich, ein hoch angereichertes Eudialyt-Konzentrat mittels direkter Flotation in nur einer Stufe herzustellen.

[0019] Erfindungsgemäß wird eine direkt Flotation von Eudialyt in Anwesenheit von Ägirin ermöglicht. Mit dem vorgeschlagenen Verfahren ist es erstmalig möglich, ein hoch angereichertes Eudialyt-Konzentrat in lediglich einer Flotationsstufe zu erzeugen. Mittels der Erfindung können sowohl der apparative Aufwand als auch der Chemikalienverbrauch sowie der Wasserbedarf und Energiebedarf wirksam reduziert werden. Mittels des geringen apparativen Aufwands verringern sich der Raumbedarf der Aufbereitungsanlage und damit die in Anspruch genommene Fläche. Der geringere Wasserverbrauch und Reagenzverbrauch wirkt sich in besonderem Maße positiv aus. Zum einen werden dadurch die zu klärende Wassermenge und die Menge abzuscheidender Schadstoffe geringer. Dies verringert deutlich die Kosten der Schmutzwasserbehandlung. Zum anderen ist der Wasserverbrauch für Aufbereitungsprozesse oft ein kritischer Faktor. Da in der Flotation die im Wasser enthaltenen Reagenzien essentiell wichtig für den Sortiererfolg sind, kann Wasser aus der Flotation lediglich in geringem Maß recycelt werden. Aus diesem Grund senkt ein geringer Wasserbedarf in der Flotation den Frischwasserbedarf einer Aufbereitungsanlage signifikant.

[0020] Ein effizienter Prozess ist die Voraussetzung für die Wirtschaftlichkeit und damit die Durchführung von Bergbauprojekten. Die Aufbereitung erweist sich dabei oft als kritischer Teil des Gesamtprozesses, wodurch ihr ein hoher Stellenwert zugeschrieben wird.

[0021] Zusätzlich zu den direkten Vorteilen einer Effizienzsteigerung ist ebenso mit einer höheren Akzeptanz bei der Bevölkerung zu rechnen. Dies spielt gerade in Europa bei der Umsetzung von Bergbauprojekten eine wichtige Rolle. Je geringer die Eingriffe in die Umwelt und je geringer der Ressourcenverbrauch, desto höher ist die Akzeptanz und die Wahrscheinlichkeit der Umsetzung von Bergbauprojekten.

[0022] Weitere vorteilhafte Ausgestaltungen werden in Verbindung mit den Unteransprüchen beansprucht.

[0023] Gemäß einer vorteilhaften Ausgestaltung kann das Sammlerreagenz Alkylphosphat oder ein Phosphorsäureester sein.

[0024] Gemäß einer weiteren vorteilhaften Ausgestaltung kann das Drückerreagenz EDTA, Polyphosphat oder eine Carbonsäure mit mehreren Hydroxyd-Gruppen sein.

[0025] Gemäß einer weiteren vorteilhaften Ausgestaltung kann die Flotation (S5) bei pH-Werten von kleiner 7, insbesondere mittels Zugabe von Schwefelsäure, insbesondere bei pH 4,5, ausgeführt werden.

[0026] Gemäß einer weiteren vorteilhaften Ausgestaltung kann ein Gesamtionengehalt in einer Flotations-Suspension auf minimal eingestellt werden.

[0027] Gemäß einer weiteren vorteilhaften Ausgestaltung kann die Drückerreagenz für Ägirin Oxalsäure und Natriummetaphosphat sein.

[0028] Gemäß einer weiteren vorteilhaften Ausgestaltung kann in dem Schritt der ausgeführten Flotation das Eudialyt-haltige Material ein unmagnetisches Vorkonzentrat sein, von dem ein an Eudialyt abgereicherter Flotationsrückstand abgetrennt und das Eudialyt-Konzentrat in Form einer Eudialyt-reichen Schaumfraktion erhalten wird.

[0029] Gemäß einer weiteren vorteilhaften Ausgestaltung kann vor einem fünften Schritt der Flotation Folgendes ausgeführt werden:

- In einem ersten Schritt ausgeführtes Bereitstellen von Eudialyt-haltigem Roherz;
- In einem zweiten Schritt ausgeführtes Mahlen des Eudialyt-haltigen Roherzes;
- In einem dritten Schritt ausgeführtes Magnetscheiden des gemahlten Eudialyt-haltigen Erzes, wobei davon eine an Eudialyt abgereicherte magnetische Fraktion abgetrennt wird;
- In einem vierten Schritt ausgeführte Klassieren einer verbliebenen an Eudialyt angereicherten unmagnetischen Fraktion, wobei davon Feinstkorn abgetrennt und das Eudialyt-haltige Material erhalten wird.

[0030] Gemäß einer weiteren vorteilhaften Ausgestaltung kann nach dem zweiten Schritt der dritte Schritt übersprungen werden und ein weiterhin magnetisches Ägirin enthaltene gemahlene Eudialyt-haltiges Erz dem vierten Schritt des Klassierens zugeführt werden.

[0031] Gemäß einer weiteren vorteilhaften Ausgestaltung kann nach dem vierten Schritt des Klassierens das abgetrennte Feinstkorn aufbereitet und danach zusätzlich zu dem unmagnetischen Vorkonzentrat dem fünften Schritt der Flotation zugeführt werden.

[0032] Gemäß einer weiteren vorteilhaften Ausgestaltung kann in dem fünften Schritt nach einer getrennten Sortierung an dem aufbereiteten Feinstkorn eine von der Flotation des unmagnetischen Vorkonzentrats getrennte Flotation ausgeführt werden.

[0033] Gemäß einer weiteren vorteilhaften Ausgestaltung kann die Konzentration des Eudialyt-Konzentrats größer 70% sein.

[0034] Gemäß einer weiteren vorteilhaften Ausgestaltung können dem Schritt der Flotation folgende Schritte nachfolgen:

- In einem sechsten Schritt ausgeführtes Laugen des Eudialyt-Konzentrats, wobei davon eine beladene Lauge mit ausgelaugtem Feststoff abgetrennt wird;
- In einem siebten Schritt ausgeführtes Festes-von Flüssiges-Trennen einer verbliebenen mit Seltenen Erden beladenen Lauge, wobei davon Tailing abgetrennt wird;
- In einem achten Schritt ausgeführtes Reinigen von verbliebenen Seltenerdmaterialien, insbesondere

Seltenerd-Karbonaten, wobei davon Bergmaterial abgetrennt wird.

[0035] Gemäß einer weiteren vorteilhaften Ausgestaltung kann das Bergmaterial Zirkoniumbikarbonat sein.

[0036] Gemäß einer weiteren vorteilhaften Ausgestaltung kann für erfindungsgemäße Verfahren eine Laugungseinrichtung zur Ausführung einer Laugung; eine Fest/Flüssig-Trenneinrichtung zum Trennen von Festem von Flüssigem; eine Reinigungseinrichtung zum Reinigen von Seltenerdmaterialien, insbesondere Seltenerd-Karbonaten, geschaffen sein.

[0037] Klassieren ist in der Verfahrenstechnik ein Trennverfahren. Die getrennten Komponenten heißen Fraktion. In der mechanischen Verfahrenstechnik bezeichnet Klassieren das Trennen eines dispersen Feststoffgemisches in Fraktionen, vorzugsweise nach den Kriterien Partikelgröße oder Partikeldichte. Falls die geometrische Partikelgröße das Trennkriterium ist, erfolgt das Klassieren mittels Sieben; falls Dichte bzw. andere Äquivalentdurchmesser maßgeblich sind, wendet man Sichten als Klassierverfahren an. Das Ergebnis sind mindestens zwei Fraktionen, die sich dadurch unterscheiden, dass die Mindestgrenze der einen Fraktion zugleich die Höchstgrenze der anderen Fraktion ist. Feststoffpartikel, die genau dazwischen liegen, nennt man Grenzkorn. Dies ist allerdings eine idealisierte Betrachtung des Trennvorgangs, in der Praxis existieren mehr oder weniger große Übergangsbereiche zwischen den Klassen. Ziel des Klassierens ist: Die Herstellung von mindestens zwei Teilmengen des ursprünglichen Feststoffgemischs, wobei jede Teilmenge möglichst vollständig den vorgegeben Größenkriterien entspricht. In der industriellen Praxis ist eine solche ideale Trennschärfe allerdings nicht erreichbar. Abweichende Partikel werden Fehlkorn genannt. Die Abtrennung von Ober- bzw. Unterkorn, um Störungen oder Überlastungen bei nachfolgenden Prozessen zu vermeiden. Man unterscheidet folgende Klassierverfahren: Siebklassieren mittels Sieben. Stromklassieren mit dem Trennmedium Luft oder andere Gase, z. B. mittels Windsichten. Stromklassieren mit dem Trennmedium Wasser oder andere Flüssigkeiten, z. B. mittels Schwimm-/Sink-Verfahren. Zerkleinerungs-, Klassier- und Sortiertechnik werden im Bergbau, im Steinbruch, im Kieswerk und in der Recyclingindustrie zusammen als Aufbereitungstechnik bezeichnet.

[0038] Hydrozyklone sind Fliehkraftabscheider für Flüssiggemische. Mit Hydrozyklonen werden in Suspensionen enthaltene Feststoffpartikel abgetrennt oder klassiert.

[0039] Als Tailing bezeichnet man im Bergbau feinkörnige Rückstände aus der Aufbereitung von Erzen, die in Form von Schlämmen vorliegen. Sie werden an den Entstehungsorten, d. h. an den Minen bzw. Weiterverarbeitungsstätten, in großen, meist mit Dämmen abgetrennten Becken oder Schlammteichen gelagert, was je nach Inhaltsstoffen bei unsachgemäßer Lagerung einen hohen Gefährdungsgrad für die Umwelt aufweisen kann.

[0040] Die Erfindung wird anhand von Ausführungsbeispielen in Verbindung mit den Figuren näher beschrieben. Es zeigen:

- Figur 1 ein erstes Ausführungsbeispiel eines herkömmlichen Verfahrens;
- Figur 2 ein zweites Ausführungsbeispiel eines herkömmlichen Verfahrens;
- Figur 3 ein erstes Ausführungsbeispiel eines erfindungsgemäßen Verfahrens;
- Figur 4 ein zweites Ausführungsbeispiel eines erfindungsgemäßen Verfahrens.

[0041] Figur 1 zeigt ein erstes Ausführungsbeispiel eines herkömmlichen Verfahrens. Figur 1 zeigt ein vereinfachtes Aufbereitungsschema zur Erzeugung eines Loparit-Konzentrats aus dem Eudialyt-haltigen Erz von Lovozero auf der Halbinsel Kola. Eudialyt wird aktuell lediglich in Lovozero auf der Halbinsel Kola als Nebenprodukt bei der Loparit-Gewinnung mitgewonnen. Das gewonnene Mineral dient dabei nicht zur Produktion von Seltenen Erden, sondern wird direkt für dekorative Glaserzeugnisse, Metallo-Keramiken, Keramik-Glasuren und dergleichen verwendet. Figur 1 zeigt ein vereinfachtes Aufbereitungsschema des Loparit-Gewinnungsprozesses. Das Untertage in einem Schritt S1 abgebaute Erz wird zunächst in einem Schritt S2 in ein GEE zerkleinert und durchläuft anschließend zwei Sortierstufen, und zwar eine Wendelscheidung S3a und eine Magnetscheidung S3b. Mittels Elektrosortierung S3c wird die nicht-magnetische Fraktion aufkonzentriert und damit das Loparit-Konzentrat LK erzeugt. Die magnetische Fraktion wird in einem Schritt S4 klassiert, um das Feinstkorn in Form von Schlamm S abzutrennen. Dies bezeichnet man als Entschlammung. Die magnetische Fraktion durchläuft im Anschluss die erste Flotationsstufe. Nachdem Eudialyt in Anwesenheit von Ägirin bisher nicht selektiv flotiert werden kann, wird in diesem Prozessschritt S5.1 zunächst Ägirin flotiert und Eudialyt gedrückt. Als Sammler fungiert Tallöl, als Drücker Natriumkarbonat und der pH-Wert liegt zwischen 8 und 10. Es wird Ägirin-Konzentrat ÄK gewonnen. In der nachgeschalteten Flotationsstufe S5.2 wird schließlich Eudialyt mittels Alkylphosphat bei pH 4 bis 6 hydrophobiert und in die Schaumzone ausgetragen. Neben dem Eudialyt-Konzentrat EK entsteht ein Nephelin-Feldspat-Konzentrat NFK.

[0042] Figur 2 zeigt ein zweites Ausführungsbeispiel eines herkömmlichen Verfahrens. Figur 2 zeigt ein aus einer Vormachbarkeitsstudie der Firma Tasman Metals Ltd. abgeleitetes, vereinfachtes Aufbereitungs- und Separationsschema des Eudialyt-haltigen Erzes aus Norra Kärr in Schweden. In derzeit aktuellen Pressemitteilungen der Firma Tasman Metals Ltd. wurden die Ergebnisse einer Vormachbarkeitsstudie für die in Schritten S1 bis S8 ausgeführte Gewinnung von Seltenen Erden aus

dem Eudialyt-haltigen Roherz ERE der nutzbaren Lagerstätte Norra Kärr in Schweden vorgestellt. Das Erz besteht aus ca. 7% Eudialyt, 22% Ägirin, 17% Kalifeldspat, 30% Zeolith, 19% Albit und 2,5% Catapleiit. Der Gesamtseltenerdgehalt beträgt 0,6%, wobei diese 0,6% nahezu komplett im Eudialyt enthalten sind. Der Gehalt an Thorium und Uran ist mit 7 ppm bzw. 14 ppm sehr gering. Im Vergleich dazu enthält das Erz in Bayan Obo 5 bis 20 ppm Uran und 320 bis 400 ppm Thorium. In den Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass nach Aufmahlung in einem Schritt S2 des gemahlten Eudialyt-haltigen Erzes GEE auf Korngrößen von etwa 60 µm ein Eudialyt-Konzentrat durch eine einphasige Magnetscheidung in einem dritten Schritt S3 mit einer Ausbeute von 86% in weniger als 35% der ursprünglichen Masse hergestellt werden konnte. Ein vereinfachtes Fließschema ist hierzu in Figur 2 dargestellt. Das aus Schritt S3 erzeugte paramagnetische Konzentrat K besteht aus 15% Eudialyt, 56,9% Ägirin, 11,1% Feldspat, 6% Nephelin und 4,9% Zeolith.

[0043] Zur hydrometallurgischen Gewinnung der Seltenen Erden wird das Konzentrat K anschließend in einem Schritt S6 mit Schwefelsäure versetzt und damit der Eudialyt in Lösung gebracht. Nachdem Nephelin und Zeolith ebenfalls in Schwefelsäure löslich sind, wird mittels dieser Begleitstoffe der Säurebedarf erheblich erhöht und damit die Ökologie und Wirtschaftlichkeit des Gesamtprozesses negativ beeinträchtigt. Schritt S4 bezeichnet eine Klassierung insbesondere mittels eines Hydrozyklons, wobei ein Tailing T abtrennt wird. Ebenso bezeichnet S3- einen weiteren Magnetscheidungsschritt, bei dem Tailing T abgetrennt und weiteres Material dem Schritt S6 der Laugung zugeführt wird. Der Schritt S7 einer Fest/Flüssig-Trennung scheidet weiter Tailing T aus, das von im Schritt S8 zu reinigendem Seltenerdcarbonat SK getrennt wird. Diesem wird insbesondere Zirkoniumbikarbonat ZrBK entzogen.

[0044] Figur 3 zeigt ein erstes Ausführungsbeispiel eines erfindungsgemäßen Verfahrens. Figur 3 zeigt ein vorgeschlagenes Aufbereitungsverfahren zur Gewinnung von Seltenen Erden SK aus Eudialyt-haltigen Erzen oder Roherzen ERE. Die integrierte direkte Flotation von Eudialyt nach einer Magnetscheidung S3 ist wesentlicher Bestandteil der vorliegenden Erfindung. Das entwickelte Aufbereitungsverfahren ist schematisch in Figur 3 dargestellt. Das in einem ersten Schritt S1 abgebaute Eudialyt-haltige Roherz ERE wird in einem zweiten Schritt S2 zu einem gemahlten Eudialyt-haltigen Erz GEE gemahlen und anschließend mittels einer einstufigen Magnetscheidung in einem dritten Schritt S3 vorkonzentriert, wobei Tailing T abgetrennt wird. Nach der Magnetscheidung S3 wird das vorangereicherte Eudialyt-Konzentrat in einem vierten Schritt S4 klassiert, um Feinkorn F, das < 20 µm ist, abzutrennen, da die Schaumbildung bei der anschließenden Flotation in einem fünften Schritt S5 infolge Feinkorns F negativ beeinflusst werden würde. Als Sammlerreagenz fungiert für die Flotation von Eudialyt eine phosphorhaltige Substanz, wie es bei-

spielsweise ein Alkylphosphat oder ein Phosphorsäureester ist. Nachdem der Sammler neben Eudialyt ebenso Ägirin hydrophobiert, wird Ägirin mit Hilfe eines Drückers in Suspension gehalten. Hierzu konnten in experimentellen Untersuchungen Komplexbildner, wie beispielsweise EDTA, Polyphosphat oder Poly-Carbonsäuren, dies ist Carbonsäure mit mehreren Hydroxyd-Gruppen, bei einem sauren pH-Wert erfolgreich eingesetzt werden, wobei sich gezeigt hat, dass der Gesamtionen-gehalt in der Suspension so gering wie möglich gehalten werden sollte.

[0045] Im Rahmen von Untersuchungen wurde ein Eudialyterz aus Schweden mit einem kommerziell erhältlichen phosphorhaltigen Sammler, der Clariant SM15 genannten wird, selektiv flotiert. Dabei wurden Oxalsäure und Natriummetaphosphat als Drücker für Ägirin eingesetzt. Der pH-Wert wurde mit Schwefelsäure auf 4,5 eingestellt. Mit dem entwickelten Verfahren war es erstmalig möglich, ein hoch angereichertes Eudialyt-Konzentrat in Anwesenheit von Ägirin mit einer Ausbeute von etwa 80% in nur einer Flotationsstufe herzustellen.

[0046] Es wird davon ausgegangen, dass derartige Drückerkombinationen ebenso für die Aufbereitung anderer Eudialyt-haltiger Erze eingesetzt werden können. Es sollte in Voruntersuchungen für jeden Eudialyt-haltigen Erztyp eine Reagenzkombination und eine Reagenzdosierung exakt angepasst werden.

[0047] Das gemäß der vorliegenden Erfindung erhaltene Eudialyt-Konzentrat EK kann analog zu den Schritten S6, S7 und S8 zur Gewinnung eines Seltenerd-Konzentrats SK gemäß Figur 2 weiterverarbeitet werden.

[0048] Figur 4 zeigt ein zweites Ausführungsbeispiel eines erfindungsgemäßen Verfahrens. Figur 4 zeigt ein vorgeschlagenes Aufbereitungsverfahren zur Gewinnung von Seltenen Erden in Form eines Seltenerd-Konzentrats SK aus Eudialyt-haltigen Erzen insbesondere Roherzen ERE. Die integrierte in einem Schritt S5 ausgeführte direkte Flotation von Eudialyt nach einer in einem dritten Schritt S3 ausgeführten, insbesondere einstufigen, Magnetscheidung ist wesentlicher Bestandteil eines erfindungsgemäßen Verfahrens. In einem ersten Schritt S1 erfolgt ein Aufnehmen eines Eudialyt-haltigen Roherzes ERE, das im Englischen als "Run of Mine" bezeichnet wird. Mit einem zweiten Schritt S2 wird das aufgenommene Eudialyt-haltige Roherz ERE gemahlen. Der zweite Schritt S2 bewirkt die Ausgabe von gemahlenem Eudialyt-haltigen Erz GEE. Mit einem dritten Schritt S3 erfolgt die im dritten Schritt S3 ausgeführte Magnetscheidung, wobei eine an Eudialyt-abgereicherte magnetische Fraktion, die als Bergematerial B bezeichnet werden kann, abgeschieden und von einer an Eudialyt angereicherten unmagnetischen Fraktion, die als unmagnetisches Vorkonzentrat UV bezeichnet werden kann, getrennt wird. Das unmagnetische Vorkonzentrat UV wird mit einem vierten Schritt S4 klassiert. Dabei werden Abgänge von Feinstkorn F mit Größen $< 20 \mu\text{m}$ abgeschieden. Es verbleibt unmagnetisches Vorkonzentrat UVg mit Größen $> 20 \mu\text{m}$. An diesem unmagnetischem

Vorkonzentrat UVg $> 20 \mu\text{m}$ erfolgt mit einem fünften Schritt S5 eine direkte Eudialyt-Flotation. Dabei wird ein an Eudialyt-abgereicherter Flotationsrückstand abgeschieden, der ebenso als Bergematerial in Trübe BT bezeichnet werden kann. Ein ebenso aus der direkten Eudialyt-Flotation im fünften Schritt S5 erhaltenes Eudialyt-Konzentrat EK, das insbesondere in Form einer Eudialyt-reichen Schaumfraktion vorliegt, wird in einem sechsten Schritt S6 einer Laugung zugeführt, wobei eine beladene Lauge mit ausgelaugtem Feststoff FL abgeschieden wird, und eine ebenso entstehende mit Seltenen Erden beladene Lauge SL erhalten und in einem siebten Schritt S7 einer Fest/Flüssig-Trennung zugeführt wird, wobei eine als Tailing T bezeichnete Komponente abgeschieden wird. Verbleibende Seltene Erden-Karbonate SK werden in einem achten Schritt S8 einer Reinigung zugeführt, wobei als Bergematerial Zirkoniumbikarbonat ZrBK von Seltenerd-Karbonaten als Seltenerd-Konzentrat SK getrennt wird.

[0049] Eine mögliche Abwandlung des beschriebenen Prozesses wäre die direkte Flotation des gemahlten Erzes GEE ohne vorherige Magnetscheidung des dritten Schritts S3. Dies hätte eine Vereinfachung des Prozesses zur Folge. Gleichzeitig würde dadurch aber der Chemikalienverbrauch steigen, da eine größere Menge Erz mit Reagenzien behandelt werden müsste. Außerdem würde in dieser Variante das Feinstkorn $F < 20 \mu\text{m}$ nicht behandelt und dadurch das Ausbringen verschlechtert. Deshalb ist diese Abwandlung lediglich sinnvoll, wenn ein Prozess mit möglichst wenig Prozessstufen geschaffen werden muss.

[0050] Eine weitere Abwandlungsmöglichkeit besteht darin, die abgetrennte Feinstfraktion $F < 20 \mu\text{m}$ aufzubereiten, anstatt sie zu verwerfen. Diese Feinstfraktion F stört zwar die Flotation größerer Partikel $> 20 \mu\text{m}$, also die Flotation des groben unmagnetischen Vorkonzentrates UVg während des fünften Schrittes S5 der direkten Eudialyt-Flotation, eine gesonderte Sortierung dieser Fraktion F ist aber ausführbar. Dazu ist es notwendig, geeignetes Equipment einzusetzen und das Reagenzregime anzupassen. Diese Anpassung ist notwendig aufgrund der größeren spezifischen Oberfläche feineren Materials.

[0051] Grundsätzlich ist die Verwendung anderer Sammler, als die vorstehend genannten, möglich. Dabei ist es aber wichtig, Reagenzien mit der gleichen Funktionalität zu wählen. So muss es sich beim Drückerreagenz um einen Komplexbildner handeln. Das Sammlerreagenz muss zum Erreichen der Selektivität Phosphor enthalten.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines Eudialyt-Konzentrats (EK) aus einem Ägirin aufweisenden Eudialyt-haltigen Material, **dadurch gekennzeichnet, dass**

- in einem Schritt (S5) in lediglich einer Flotationsstufe eine direkte Flotation von Eudialyt zusammen mit Ägirin ausgeführt wird, wobei ein Sammlerreagenz Phosphor ausweist und ein Drückerreagenz ein Komplexbildner ist. 5
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Sammlerreagenz Alkylphosphat oder ein Phosphorsäureester ist. 10
3. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Drückerreagenz EDTA, Polyphosphat oder eine Carbonsäure mit mehreren Hydroxyd-Gruppen ist. 15
4. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Flotation (S5) bei pH-Werten von kleiner 7, insbesondere mittels Zugabe von Schwefelsäure, insbesondere bei pH 4,5, ausgeführt wird. 20
5. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** ein Gesamtionengehalt in einer Flotations-Suspension auf minimal eingestellt wird. 25
6. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Drückerreagenz für Ägirin Oxalsäure und Natriummethaphosphat ist. 30
7. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** in dem Schritt (S5) der ausgeführten Flotation das Eudialyt-haltige Material ein unmagnetisches Vorkonzentrat (UVg) ist, von dem ein an Eudialyt abgereicherter Flotationsrückstand (BT) abgetrennt und das Eudialyt-Konzentrat (EK) in Form einer Eudialyt-reichen Schaumfraktion (EK) erhalten wird. 40
8. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** vor einem fünften Schritt der Flotation (S5) folgendes ausgeführt wird: 50
- in einem ersten Schritt (S1) ausgeführtes Bereitstellen von Eudialyt-haltigem Roherz (ERE);
 - in einem zweiten Schritt (S2) ausgeführtes Mahlen des Eudialyt-haltigen Roherzes (ERE);
 - in einem dritten Schritt (S3; S3b) ausgeführtes Magnetscheiden des gemahlten Eudialyt-haltigen Erzes (GEE), wobei davon eine an Eudialyt
- 55
- abgereicherte magnetische Fraktion (B) abgetrennt wird;
- in einem vierten Schritt (S4) ausgeführte Klassieren einer verbliebenen an Eudialyt angereicherten unmagnetischen Fraktion (UV), wobei davon Feinstkorn (F) abgetrennt und das Eudialyt-haltige Material erhalten wird.
9. Verfahren gemäß Anspruch 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** nach dem zweiten Schritt (S2) der dritte Schritt (S3; S3b) übersprungen wird und ein weiterhin magnetisches Ägirin enthaltene gemahlene Eudialyt-haltiges Erz (GEE) dem vierten Schritt (S4) des Klassierens zugeführt wird.
10. Verfahren gemäß Anspruch 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** nach dem vierten Schritt (S4) des Klassierens das abgetrennte Feinstkorn (F) aufbereitet und danach zusätzlich zu dem unmagnetischen Vorkonzentrat (UVg) dem fünften Schritt (S5) der Flotation zugeführt wird.
11. Verfahren gemäß Anspruch 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** in dem fünften Schritt (S5) nach einer getrennten Sortierung an dem aufbereiteten Feinstkorn (F) eine von der Flotation des unmagnetischen Vorkonzentrats (UVg) getrennte Flotation (S5F) ausgeführt wird.
12. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche 8 bis 11, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Konzentration des Eudialyt-Konzentrats (EK) größer 70% ist. 35
13. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, **gekennzeichnet durch** dem Schritt der Flotation (S5) nachfolgende Schritte
- in einem sechsten Schritt (S6) ausgeführte Laugung des Eudialyt-Konzentrats (EK), wobei davon eine beladene Lauge mit ausgelaugtem Feststoff (FL) abgetrennt wird;
 - in einem siebten Schritt (S7) ausgeführtes Festes-von Flüssiges-Trennen einer verbliebenen mit Seltenen Erden beladenen Lauge (SL), wobei davon Tailing (T) abgetrennt wird;
 - in einem achten Schritt (S8) ausgeführtes Reinigen von verbliebenen Seltenerdmaterialien, insbesondere Seltenerd-Karbonaten (SK), wobei davon Bergmaterial abgetrennt wird.
14. Verfahren gemäß Anspruch 13, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Bergmaterial Zirkoniumbikarbonat (ZrBK) ist.

15. Vorrichtung zur Herstellung eines Eudialyt-Konzentrats (EK) aus einem Ägirin aufweisenden Eudialyt-haltigen Material gemäß einem Verfahren der vorhergehenden Ansprüche 1 bis 12, **gekennzeichnet durch**
- eine Mühle zur Ausführung eines Mahlens;
 - ein Magnetscheider zur Ausführung eines Magnetscheidens;
 - eine Klassierungseinrichtung, insbesondere ein Hydrozyklon, zur Ausführung eines Klassierens;
 - eine Flotationseinrichtung zur Ausführung einer Flotation.
16. Vorrichtung zur Herstellung von Seltenerdmaterial(ien) aus einem Verfahren gemäß 13 und 14,
- gekennzeichnet durch**
 - einer Laugungseinrichtung zur Ausführung einer Laugung;
 - eine Fest/Flüssig-Trenneinrichtung zum Trennen von Festem von Flüssigem;
 - eine Reinigungseinrichtung zum Reinigen von Seltenerdmaterialien, insbesondere Seltenerd-Karbonaten.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

FIG 1 Stand der Technik

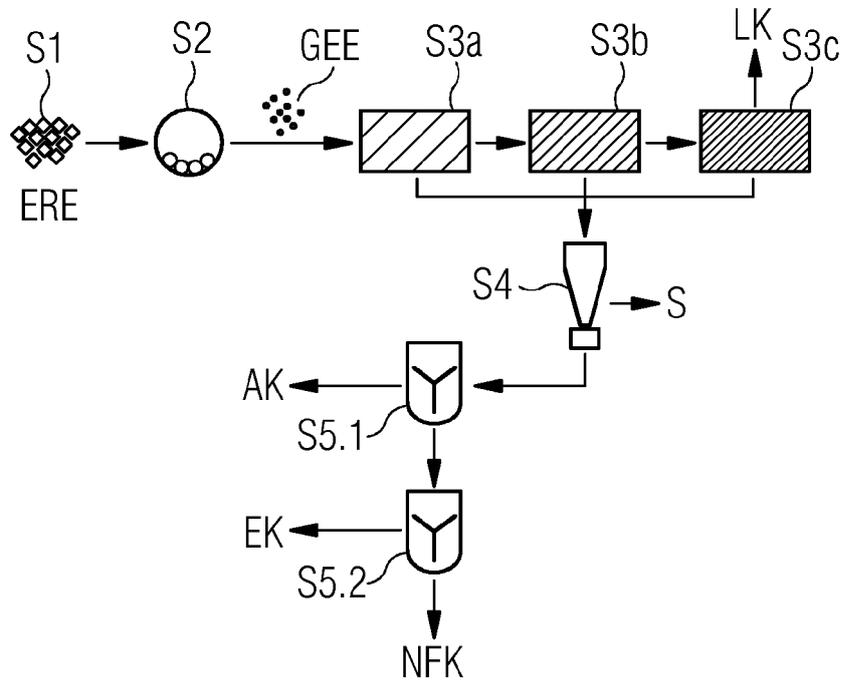


FIG 2 Stand der Technik

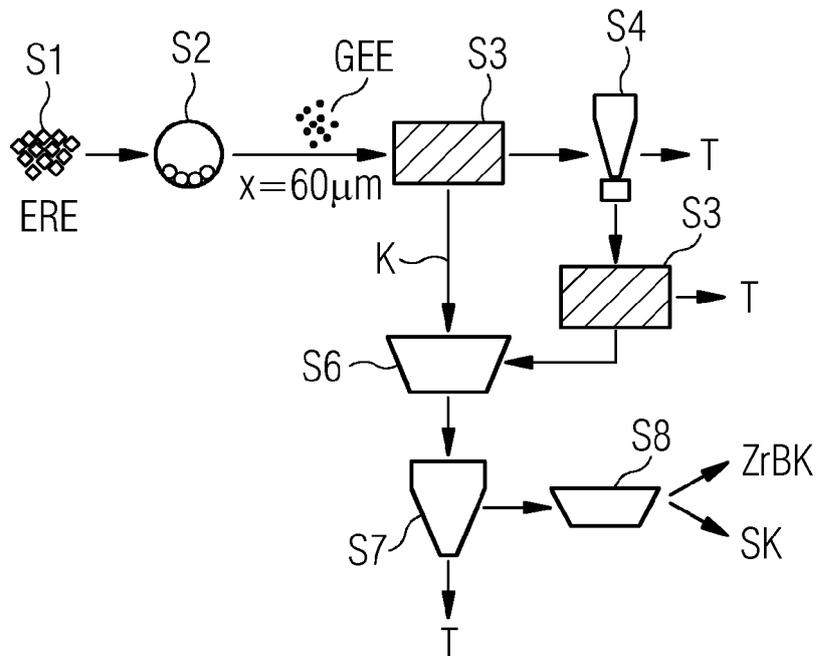


FIG 3

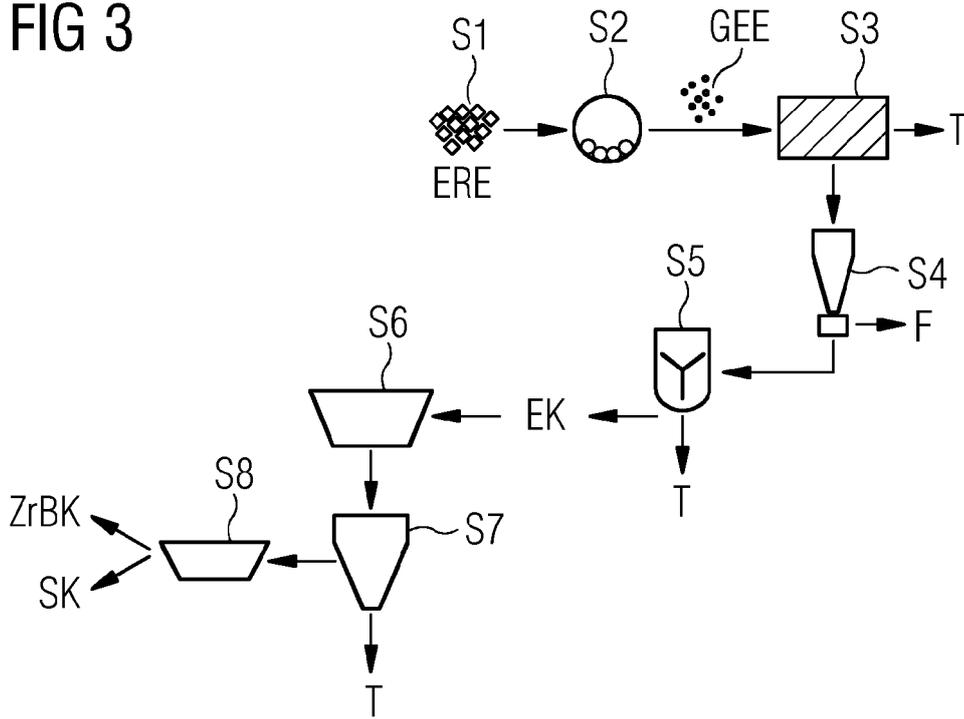
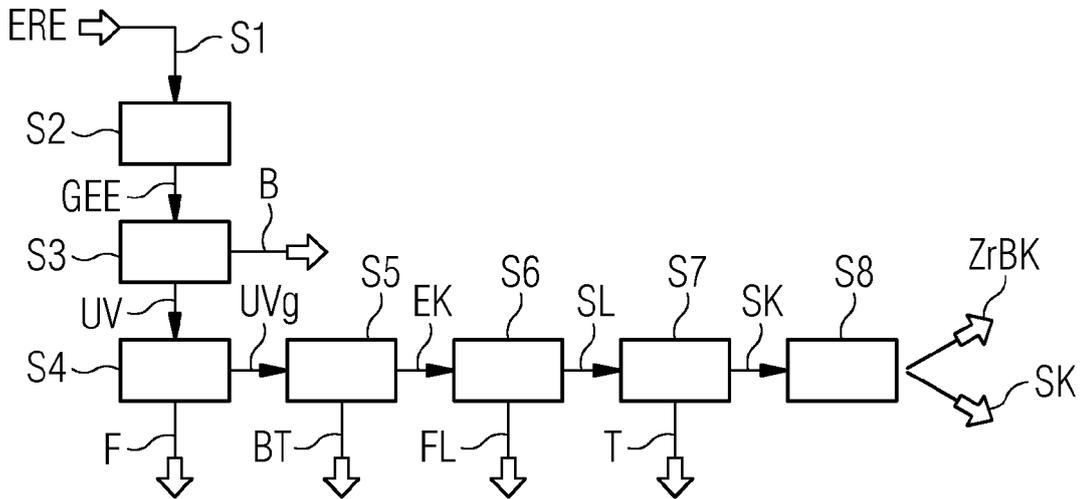


FIG 4





EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 15 18 7634

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
X	WO 2015/091324 A1 (SIEMENS AG [DE]) 25. Juni 2015 (2015-06-25) * Abbildung 1; Beispiele 1-5 * -----	15,16	INV. B03D1/014 C22B59/00
A	Tasmanmetalsltd: "TSXV:TSM NYSE-MKT:TAS TASMANADVANCEMINERALPROCESSINGATNORRAKARR ,SWEDEN", , 8. November 2012 (2012-11-08), XP055237480, Gefunden im Internet: URL:http://www.tasmanmetals.com/i/pdf/NR-N ov8-2012.pdf [gefunden am 2015-12-18] * Seite 3 * -----	1-14	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC)
			B03D C22B
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort München		Abschlußdatum der Recherche 21. März 2016	Prüfer García Alonso, Nuria
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
 ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 15 18 7634

5 In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.
 Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

21-03-2016

10
15
20
25
30
35
40
45
50
55

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2015091324 A1	25-06-2015	AU 2014365010 A1	13-08-2015
		CA 2899283 A1	25-06-2015
		DE 102014200415 A1	25-06-2015
		EP 2934758 A1	28-10-2015
		US 2016008822 A1	14-01-2016
		WO 2015091324 A1	25-06-2015

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82