

1. 一种从含铝材料中回收至少一种稀土元素的方法,所述方法包括:

用酸浸提所述含铝材料,以获得含有至少一种铝离子、至少一种铁离子、所述至少一种稀土元素的浸出液和固体,并将所述浸出液与所述固体分离;

从所述浸出液中选择性地基本去除所述至少一种铝离子和所述至少一种铁离子中的至少一种,并选择地获得沉淀物;以及

从所述浸出液和/或所述沉淀物中选择性地基本去除所述至少一种稀土元素。

2. 一种从含铝材料中回收至少一种稀土元素的方法,所述方法包括:

用酸浸提所述含铝材料,以获得含有至少一种铝离子、至少一种铁离子、以及所述至少一种稀土元素的浸出液和固体,并将所述浸出液与所述固体分离;以及

从所述浸出液中选择性地基本去除选自所述至少一种稀土元素、所述至少一种铁离子以及所述至少一种铝离子中至少一种成分。

3. 根据权利要求1所述的方法,其中,所述方法包括:

用HCl浸提所述含铝材料,以获得含有所述至少一种铝离子、所述至少一种铁离子和所述至少一种稀土元素的所述浸出液,以及所述固体,并将所述浸出液与所述固体分离;

从所述浸出液中选择性地基本去除所述至少一种铝离子,从而获得含有所述至少一种铁离子和所述至少一种稀土元素的组合物;以及

从所述组合物中选择性地基本至少部分地去除所述至少一种铁离子,从而获得含有所述至少一种稀土元素的液体。

4. 根据权利要求3所述的方法,其中,通过从所述浸出液中选择性地基本沉淀所述至少一种铝离子,并采用固-液分离将其从中去除,从所述浸出液中选择性地基本去除所述至少一种铝离子。

5. 根据权利要求3所述的方法,其中,通过选择性地基本在 $AlCl_3$ 的形式下沉淀所述至少一种铝离子,并采用固-液分离将其从中去除,从所述浸出液中选择性地基本去除所述至少一种铝离子。

6. 根据权利要求3-5任一项所述的方法,其中,所述组合物含有HCl、所述至少一种铁离子和所述至少一种稀土元素。

7. 根据权利要求3-5任一项所述的方法,其中,所述组合物为一种含有所述至少一种铁离子和所述至少一种稀土元素的酸性组合物。

8. 根据权利要求3-7任一项所述的方法,其中,通过采用水解将所述至少一种铁离子转化为 Fe_2O_3 ,并采用固-液分离从所述组合物中去除所述沉淀的 Fe_2O_3 ,从而从所述组合物中选择性地基本去除所述至少一种铁离子,获得含有所述至少一种稀土元素的所述液体。

9. 根据权利要求3-7任一项所述的方法,其中,所述至少一种铁离子为 Fe^{3+} ,并将其从所述组合物中选择性地基本部分地去除,

以及其中,用还原剂进一步处理所述组合物,以将 Fe^{3+} 转化为 Fe^{2+} ,随后通过采用固-液分离,从所述组合物中去除 $FeCl_2$ 形式下的 Fe^{2+} ,从而获得含有所述至少一种稀土元素的所述液体。

10. 根据权利要求3-9任一项所述的方法,其中,通过液-液提取的方式,从所述液体中选择性地基本沉淀、提取和/或分离所述至少一种稀土元素。

11. 根据权利要求3-10任一项所述的方法,其中,通过液-液提取的方式,从所述液体

中提取所述至少一种稀土元素。

12. 根据权利要求 3-10 任一项所述的方法,其中,通过液-液提取的方式,从所述液体中回收所述至少一种稀土元素。

13. 根据权利要求 10-12 任一项所述的方法,其中,使用二-(2-乙基己基)膦酸和单(2-乙基己基)2-乙基己基膦酸酯中的至少一种来进行所述液-液提取。

14. 根据权利要求 10-12 任一项所述的方法,其中,使用二-(2-乙基己基)膦酸来进行所述液-液提取。

15. 根据权利要求 10-12 任一项所述的方法,其中,使用双(2,4,4-三甲基)单硫代次膦酸来进行所述液-液提取。

16. 根据权利要求 10-12 任一项所述的方法,其中,使用烷基膦酸酯来进行所述液-液提取。

17. 根据权利要求 10-12 任一项所述的方法,其中,使用磷酸三丁酯来进行所述液-液提取。

18. 根据权利要求 10-12 任一项所述的方法,其中,使用辛基苯基膦酸酯来进行所述液-液提取。

19. 根据权利要求 10-12 任一项所述的方法,其中,使用 2-乙基己基膦酸单-2-乙基己基酯和甲苯来进行所述液-液提取。

20. 根据权利要求 10-12 任一项所述方法,其中,所述液体含有氯化物形式下的所述至少一种稀土元素,并且,所述溶液与萃取剂反应,以选择性地基本从中提取镓,从而获得无 Ga 溶液和提取的镓溶液,并将所述溶液彼此分离。

21. 根据权利要求 20 所述的方法,其中,所述液体中的镓处于 GaCl_3 的形式下。

22. 根据权利要求 20 或 21 所述的方法,其中,所述萃取剂为辛基苯基膦酸酯或 2-乙基己基膦酸单-2-乙基己基酯和甲苯。

23. 根据权利要求 20 或 21 所述的方法,其中,所述萃取剂为磷酸三丁酯。

24. 根据权利要求 20-23 任一项所述的方法,其中,之后沉淀所述提取的 GaCl_3 ,以及随后将其转化为 Ga_2O_3 。

25. 根据权利要求 20-24 任一项所述的方法,其中,所述无 Ga 溶液随后与另一萃取剂反应,以选择性地基本从中提取铈,从而获得无 Ce 溶液和提取的铈溶液,并将所述溶液彼此分离。

26. 根据权利要求 25 所述的方法,其中,所述无 Ga 溶液中的所述铈处于 CeCl_3 的形式下。

27. 根据权利要求 25 或 26 所述的方法,其中,所述另一萃取剂为磷酸三丁酯、二异戊基甲基膦酸酯、二-(2-乙基己基)膦酸、或 7-(4-乙基-1-甲基辛基)-8-羟基喹啉。

28. 根据权利要求 25-27 任一项所述的方法,进一步包括将所述提取的铈转化为 CeO_2 。

29. 根据权利要求 25-28 任一项所述的方法,进一步包括使无 Ce 溶液与又一萃取剂反应,以从中选择性地基本提取钪,从而获得无 Sc 溶液和提取的钪溶液,并将所述溶液彼此分离。

30. 根据权利要求 29 所述的方法,其中,所述无 Ce 溶液中的所述钪处于 ScCl_3 的形式下。

31. 根据权利要求 29 或 30 所述的方法,其中,所述又一萃取剂为二-(2-乙基己基)磷酸或二-(2-乙基己基)次磷酸。

32. 根据权利要求 29-31 任一项所述的方法,进一步包括将所述提取的钪转化为 Sc_2O_3 。

33. 根据权利要求 32 所述的方法,其中,通过 NaOH 将所述提取的钪转化为 Sc_2O_3 。

34. 根据权利要求 29-33 任一项所述的方法,进一步包括所述无 Sc 溶液与更进一步的萃取剂反应,以选择性地基本提取钷、铈或它们的混合物,从而获得无 Sm 溶液和 / 或无 Eu 溶液以及提取的钷和 / 或铈溶液,并将所述溶液彼此分离。

35. 根据权利要求 34 所述的方法,其中,所述更进一步的萃取剂选自双(2,4,4-三甲基)单硫代次磷酸和二-(2-乙基己基)磷酸。

36. 根据权利要求 34 或 35 所述的方法,进一步包括使所述无 Sm 溶液和 / 或无 Eu 溶液与再一萃取剂反应,以选择性地基本提取钆,从而获得无 Gd 溶液和提取的钆溶液,并将所述溶液彼此分离。

37. 根据权利要求 36 所述的方法,其中,所述再一萃取剂为 8-羟基喹啉。

38. 根据权利要求 36 或 37 所述的方法,进一步包括使所述无 Gd 溶液与另外一萃取剂反应,以选择性地基本提取铈,从而获得无 Y 溶液和提取的铈溶液,并将所述溶液彼此分离。

39. 根据权利要求 38 所述的方法,其中,所述另外一萃取剂为(2-乙基己基)磷酸。

40. 根据权利要求 38 所述的方法,其中,所述另外一萃取剂为二-(2-乙基己基)磷酸。

41. 根据权利要求 38-40 任一项所述的方法,进一步包括使无 Y 溶液与仍然另一萃取剂反应,以选择性地基本提取镨和 / 或铈,从而获得无 Dy 溶液和 / 或无 Er 溶液以及提取的镨和 / 或铈溶液,并将所述溶液彼此分离。

42. 根据权利要求 3-9 任一项所述的方法,其中,所述液体与第一萃取剂反应,以从中选择性地基本提取镓,从而获得无 Ga 溶液和提取的镓溶液,并将所述溶液彼此分离。

43. 根据权利要求 42 所述的方法,其中,所述液体中的所述镓处于 GaCl_3 的形式下。

44. 根据权利要求 42 或 43 所述的方法,其中,所述第一萃取剂为磷酸三丁酯。

45. 根据权利要求 42 或 43 所述的方法,其中,所述第一萃取剂为煤油中的磷酸三丁酯。

46. 根据权利要求 42-45 任一项所述的方法,其中,所述无 Ga 溶液与沉淀剂反应,以沉淀存在于所述无 Ga 溶液中的至少一种稀土元素,从而获得包含所述至少一种稀土元素的沉淀物,并通过固-液分离回收所述沉淀物。

47. 根据权利要求 46 所述的方法,进一步包括用酸浸提所述沉淀物,以获得含有所述至少一种稀土元素的浸出液。

48. 根据权利要求 47 所述的方法,其中,所述酸为 HCl。

49. 根据权利要求 46-48 任一项所述的方法,其中,所述浸出液与第二萃取剂反应,以选择性地基本提取第一组稀土元素,从而获得含有所述第一组所述提取的稀土元素的溶液和含有第二组稀土元素的萃余液,并将所述溶液与所述萃余液分离。

50. 根据权利要求 49 所述的方法,其中,所述第一组稀土元素包含钪和钇。

51. 根据权利要求 49 或 50 所述的方法,其中,所述第二组稀土元素包含铈、钆、铈和镨。

52. 根据权利要求 49-51 任一项所述的方法,其中,所述第二萃取剂选自二-(2-乙基己基)磷酸和 2-乙基己基磷酸单-2-乙基己基酯。

铈。

71. 根据权利要求 64-67 所述的方法,其中,所述至少一种稀土元素选自钪、镓和铈。

72. 根据权利要求 2 所述的方法,其中,所述方法包括选择性地沉淀选自离子形式的所述至少一种稀土元素、所述至少一种铁离子和所述至少一种铝离子的至少两种成分。

73. 根据权利要求 72 所述的方法,其中,单独沉淀所述成分中的每一个成分。

74. 根据权利要求 72 所述的方法,其中,将所述至少两种成分一起沉淀。

75. 根据权利要求 1-12 任一项所述的方法,其中,所述至少一种稀土元素选自钪、镓、铈和铈。

76. 根据权利要求 1-12 任一项所述的方法,其中,所述至少一种稀土元素为铈。

77. 根据权利要求 1-12 任一项所述的方法,其中,所述至少一种稀土元素为镓。

78. 根据权利要求 1-10 任一项所述的方法,其中,所述至少一种稀土元素为钪。

79. 根据权利要求 78 所述的方法,其中,所述钪以 $\text{Sc}(\text{OH})_3$ 、 ScCl_3 、 ScF_3 、和 / 或 $[\text{ScF}_6]^{3-}$ 或其水合物的形式被沉淀。

80. 根据权利要求 78 所述的方法,其中,所述钪以 $\text{Sc}(\text{OH})_3$ 或其水合物的形式被沉淀。

81. 根据权利要求 79 或 80 所述的方法,其中,所述钪在 pH 为大约 7- 大约 9 时沉淀。

82. 根据权利要求 79 或 80 所述的方法,其中,所述钪在 pH 为大约 7- 大约 8 时沉淀。

83. 根据权利要求 1 所述的方法,其中,所述方法包括:

用 HCl 浸提所述含铝材料,以获得含有所述至少一种铝离子、所述至少一种铁离子和所述至少一种稀土元素的所述浸出液以及所述固体,并将所述浸出液与所述固体分离;

从所述浸出液中选择性地基本去除所述至少一种铁离子,从而获得含有所述至少一种铝离子和所述至少一种稀土元素的组合物;以及

从所述组合物中选择性地基本至少部分地去除所述至少一种铝离子,从而获得含有所述至少一种稀土元素的液体。

84. 根据权利要求 1-12 任一项所述的方法,其中,所述方法包括:

用 HCl 浸提所述含铝材料,以获得含有所述至少一种铝离子、所述至少一种铁离子和所述至少一种稀土元素的所述浸出液以及所述固体,并将所述浸出液与所述固体分离;

从所述浸出液中选择性地基本去除所述至少一种铁离子,从而获得含有所述至少一种铝离子、和所述至少一种稀土元素的组合物;以及

从所述组合物中选择性地基本至少部分地去除所述至少一种铝离子,从而获得含有所述至少一种稀土元素的液体。

85. 根据权利要求 83 或 84 所述的方法,其中,在 pH 为至少 10 的碱性条件下,选择性地基本沉淀所述至少一种铁离子。

86. 根据权利要求 85 所述的方法,其中,所述 pH 为至少 11。

87. 根据权利要求 85 所述的方法,其中,所述 pH 为至少 12。

88. 根据权利要求 85 所述的方法,其中,所述 pH 为大约 10.8- 大约 11.2。

89. 根据权利要求 85 所述的方法,其中,所述 pH 为大约 11.5- 大约 12.5。

90. 根据权利要求 85 所述的方法,其中,所述 pH 包含在 11-12 之间。

91. 根据权利要求 83 或 84 所述的方法,其中,在 pH 为大约 3- 大约 4 时,沉淀至少部分所述铁离子。

92. 根据权利要求 83 或 84 所述的方法,其中,在 pH 为大约 3.0- 大约 3.5 时,沉淀至少部分所述铁离子。

93. 根据权利要求 83 或 84 所述的方法,其中,在 pH 为大约 3.5- 大约 4.0 时,沉淀至少部分所述铁离子。

94. 根据权利要求 83 或 84 所述的方法,其中,在 pH 为大约 5- 大约 6 时,沉淀至少部分所述铁离子。

95. 根据权利要求 83 或 84 所述的方法,其中,在 pH 为大约 5.0- 大约 5.5 时,沉淀至少部分所述铁离子。

96. 根据权利要求 83 或 84 所述的方法,其中,在 pH 为大约 0.5- 大约 2.5 时,进行所述浸提,随后在 pH 为至少大约 9.5 时,沉淀所述至少一种铁,随后在 pH 为大约 8- 大约 9 时,沉淀所述至少一种铝离子,以及,随后在 pH 为大约 7- 大约 8 时,沉淀所述至少一种钪离子。

97. 根据权利要求 83 或 84 所述的方法,其中,在 pH 为大约 0.5- 大约 1.5 时,进行所述浸提,随后在 pH 为至少大约 10.5 时,沉淀所述至少一种铁,随后在 pH 为大约 8- 大约 9 时,沉淀所述至少一种铝离子,以及,随后在 pH 为大约 7- 大约 8 时,沉淀所述至少一种钪离子。

98. 根据权利要求 83 或 84 所述的方法,其中,在 pH 为大约 0.5- 大约 1.5 时,进行所述浸提,随后在 pH 为至少大约 11 时,沉淀所述至少一种铁,随后在 pH 为大约 8- 大约 9 时,沉淀所述至少一种铝离子,以及,随后在 pH 为大约 7- 大约 8 时,沉淀所述至少一种钪离子。

99. 根据权利要求 78-82 以及 96-98 任一项所述的方法,其中,所述钪从所述方法产生的副产物中沉淀。

100. 根据权利要求 78-82 以及 96-98 任一项所述的方法,其中,所述钪从所述方法产生的溶液中沉淀。

101. 根据权利要求 100 所述的方法,其中,利用 HNO_3 使所述钪沉淀。

102. 根据权利要求 1 或 2 所述方法,其中,通过选自离子交换树脂、溶剂萃取和吸附中的至少一种技术,选择性地基本沉淀、提取和 / 或分离所述至少一种稀土元素。

103. 根据权利要求 1 或 2 所述的方法,其中,通过离子交换树脂的方式,选择性地基本沉淀、提取和 / 或分离所述至少一种稀土元素。

104. 根据权利要求 1 或 2 所述的方法,其中,通过液 - 液提取的方式,选择性地基本沉淀、提取和 / 或分离所述至少一种稀土元素。

105. 根据权利要求 1 或 2 所述的方法,其中,通过电沉积技术的方式,选择性地基本沉淀、提取和 / 或分离所述至少一种稀土元素。

106. 根据权利要求 83 或 84 所述的方法,其中,在 pH 为大约 0.5- 大约 2.5 时,进行所述浸提,随后在 pH 为至少大约 9.5 时,沉淀所述至少一种铁,随后在 pH 为大约 8- 大约 9 时,沉淀所述至少一种铝离子,以及,随后选择性地基本提取所述至少一种稀土元素。

107. 根据权利要求 83 或 84 所述的方法,其中,在 pH 为大约 0.5- 大约 1.5 时,进行所述浸提,随后在 pH 为至少大约 10.5 时,沉淀所述至少一种铁,随后在 pH 为大约 8- 大约 9 时,沉淀所述至少一种铝离子,以及,随后选择性地基本提取所述至少一种稀土元素。

108. 根据权利要求 83 或 84 所述的方法,其中,在 pH 为大约 0.5- 大约 1.5 时,进行所述浸提,随后在 pH 为至少大约 11 时,沉淀所述至少一种铁,随后在 pH 为大约 8- 大约 9 时,沉淀所述至少一种铝离子,以及,随后选择性地基本提取所述至少一种稀土元素。

109. 根据权利要求 1-108 任一项所述的方法,其中,在压力为大约 5KPag- 大约 850KPag 下,利用 HCl 进行所述浸提。

110. 根据权利要求 1-108 任一项所述的方法,其中,在压力为大约 50KPag- 大约 800KPag 下,利用 HCl 进行所述浸提。

111. 根据权利要求 1-108 任一项所述的方法,其中,在压力为大约 100KPag- 大约 750KPag 下,利用 HCl 进行所述浸提。

112. 根据权利要求 1-108 任一项所述的方法,其中,在压力为大约 150KPag- 大约 700KPag 下,利用 HCl 进行所述浸提。

113. 根据权利要求 1-108 任一项所述的方法,其中,在压力为大约 200KPag- 大约 600KPag 下,利用 HCl 进行所述浸提。

114. 根据权利要求 1-108 任一项所述的方法,其中,在压力为大约 250KPag- 大约 500KPag 下,利用 HCl 进行所述浸提。

115. 根据权利要求 1-108 任一项所述的方法,其中,在温度为至少 80°C 时,利用 HCl 浸提所述含铝材料。

116. 根据权利要求 1-108 任一项所述的方法,其中,在温度为至少 90°C 时,利用 HCl 浸提所述含铝材料。

117. 根据权利要求 1-108 任一项所述的方法,其中,在温度为至少 120°C 时,利用 HCl 浸提所述含铝材料。

118. 根据权利要求 1-108 任一项所述的方法,其中,在温度为至少 140°C 时,利用 HCl 浸提所述含铝材料。

119. 根据权利要求 1-108 任一项所述的方法,其中,在温度为大约 100°C - 大约 110°C 时,利用 HCl 浸提所述含铝材料。

120. 根据权利要求 1-108 任一项所述的方法,其中,在温度为大约 140°C - 大约 175°C 时,利用 HCl 浸提所述含铝材料。

121. 根据权利要求 1-120 任一项所述的方法,其中,所述酸为浓度大约为 6M 的 HCl。

122. 根据权利要求 1-120 任一项所述的方法,其中,所述酸为浓度为大约 18wt%- 大约 32wt% 的 HCl。

123. 根据权利要求 1-122 任一项所述的方法,其中,含铝材料 / 酸的重量 / 体积比为大约 1/10。

124. 根据权利要求 1 或 2 所述的方法,进一步包括以下步骤的至少一种:

通过利用萃取剂基本络合所述至少一种铁离子,从所述浸出液中至少部分地去除所述至少一种铁离子;

选择性地沉淀所述至少一种铁离子;

选择性地沉淀所述至少一种铝离子;以及

通过利用另一萃取剂基本络合所述至少一种铝离子,从所述浸出液中至少部分地去除所述至少一种铝离子。

125. 根据权利要求 1 或 2 所述的方法,其中,所述方法包括:

利用 HCl 浸提所述含铝材料,以获得浸出液和固体残渣,并将所述浸出液与所述固体残渣分离;

通过使所述浸出液与碱反应来选择性地基本沉淀所述至少一种铁离子,从所述浸出液中至少部分地去除所述至少一种铁离子,以获得含有所述至少一种稀土元素以及沉淀物的富 A1 水性组合物,并从所述组合物中去除所述沉淀物;

通过选择性地基本沉淀所述至少一种铝离子,纯化所述富 A1 含水组合物,从而获得含有所述至少一种稀土元素和另一沉淀物的另一组合物,从所述组合物中去除所述沉淀物;以及

从所述另一组合物中选择性地基本提取所述至少一种稀土元素。

126. 根据权利要求 1 或 2 所述的方法,其中,所述方法包括:

利用 HCl 浸提所述含铝材料,以获得浸出液和固体残渣,并将所述浸出液与所述固体残渣分离;

通过使所述浸出液与碱反应来选择性地基本沉淀所述至少一种铁离子,从所述浸出液中至少部分地去除所述至少一种铁离子,以获得含有所述至少一种稀土元素以及沉淀物的富 A1 水性组合物,并从所述组合物中去除所述沉淀物;

通过中空纤维膜或液-液提取的方式,从所述富 A1 水性组合物中选择性地基本提取所述至少一种铝离子,并去除所述提取的至少一种铝离子,从而获得含有所述至少一种稀土元素的贫铝水性组合物;以及

从所述贫铝水性组合物中选择性地基本提取所述至少一种稀土元素。

127. 根据权利要求 1 或 2 所述的方法,其中,所述方法包括:

利用 HCl 浸提所述含铝材料,以获得浸出液和固体残渣,并将所述浸出液与所述固体残渣分离;

通过利用萃取剂选择性地基本络合所述至少一种铁离子,从所述浸出液中至少部分地去除所述至少一种铁离子,以获得含有所述至少一种稀土元素的富 A1 水性组合物;

通过选择性地基本沉淀所述至少一种铝离子,纯化所述富 A1 水性组合物,从而获得含有所述至少一种稀土元素和另一沉淀物的另一组合物,从所述组合物中去除所述沉淀物;以及

从所述另一组合物中选择性地基本提取所述至少一种稀土元素。

128. 根据权利要求 1 或 2 所述的方法,其中,所述方法包括:

利用 HCl 浸提所述含铝材料,以获得浸出液和固体残渣,并将所述浸出液与所述固体残渣分离;

通过利用萃取剂选择性地基本络合所述至少一种铁离子,从所述浸出液中至少部分地去除所述至少一种铁离子,以获得含有所述至少一种稀土元素的富 A1 水性组合物;

通过中空纤维膜或液-液提取的方式,从所述富 A1 水性组合物中选择性地基本提取所述至少一种铝离子,并去除所述提取的至少一种铝离子,从而获得含有所述至少一种稀土元素的贫铝水性组合物;以及

从所述贫铝水性组合物中选择性地基本提取所述至少一种稀土元素。

129. 根据权利要求 1 或 2 所述的方法,其中,所述方法包括:

利用 HCl 浸提所述含铝材料,以获得浸出液和固体残渣,并将所述浸出液与所述固体残渣分离;

通过选择性地基本沉淀所述至少一种铝离子,从所述浸出液中至少部分地去除所述至

少一种铝离子,以获得含有所述至少一种稀土元素和沉淀物的富铁水性组合物,并从所述组合物中去除所述沉淀物;

从所述富铁水性组合物中选择性地基本沉淀所述至少一种铁离子,并将所述沉淀物从中去除,从而获得含有所述至少一种稀土元素的贫铁水性组合物;以及

从所述贫铁水性组合物中选择性地基本提取所述至少一种稀土元素。

130. 根据权利要求 129 所述的方法,其中,通过在结晶器内喷射气态 HCl,使所述至少一种铝离子在 $AlCl_3$ 的形式下沉淀。

131. 根据权利要求 129 所述的方法,其中,通过水解的方式,使所述至少一种铁离子在 Fe_2O_3 的形式下沉淀。

132. 根据权利要求 125 所述的方法,其中,通过利用萃取剂络合所述至少一种铝离子,获得络合物,将所述络合物与所述组合物分离,并沉淀所述至少一种铝离子,从而纯化所述富 Al 水性组合物。

133. 根据权利要求 132 所述的方法,其中,所述萃取剂为双(2,4,4-三甲基戊基)单硫代次膦酸。

134. 根据权利要求 126 或 127 所述的方法,其中,通过利用萃取剂络合包含在所述富 Al 含水组合物中的杂质,从所述组合物中至少部分地去除所述络合的杂质,并沉淀所述铝离子,从而纯化所述富 Al 水性组合物。

135. 根据权利要求 134 所述的方法,其中,所述萃取剂选自二-(2-乙基己基)磷酸(HDEHP)、双(2,4,4-三甲基戊基)次膦酸和 2-乙基己基膦酸单-2-乙基己基酯。

136. 根据权利要求 1 或 2 所述的方法,其中,利用选自 HCl、 H_2SO_4 、 HNO_3 及其混合物的酸进行所述浸提。

137. 根据权利要求 8 所述的方法,其中,所述沉淀的 Fe_2O_3 去除之后,含有所述至少一种稀土元素的所述液体回流,从而通过用于沉淀所述至少一种铝,使该液体进一步地浓缩。

138. 根据权利要求 8 所述的方法,其中,所述沉淀的 Fe_2O_3 去除之后,含有所述至少一种稀土元素的所述液体回流,从而通过用于以 $AlCl_3$ 形式沉淀所述至少一种铝,使该液体进一步地浓缩。。

139. 根据权利要求 1-8、83-89、97-99、106-108、125、126、137 和 138 任一项所述的方法,其中,所述至少一种铁离子在 $Fe(OH)_3$ 、 $Fe(OH)_2$ 、针铁矿,赤铁矿、黄钾铁矾或其水合物或其混合物的形式下沉淀。

140. 根据权利要求 83-89、97-99、106-108、125-127 任一项所述的方法,其中,所述铝离子在 $Al(OH)_3$ 或其水合物的形式下沉淀。

141. 根据权利要求 1-140 任一项所述的方法,其中,所述含铝材料选自粘土。

142. 根据权利要求 1-140 任一项所述的方法,其中,所述含铝材料选自泥板岩、泥石、绿柱石、冰晶石、石榴石、尖晶石、铝土矿或它们的混合物。

143. 根据权利要求 1-140 任一项所述方法,其中,所述含铝材料为泥板岩。

144. 根据权利要求 1-140 任一项所述方法,其中,所述含铝材料为赤泥。

从含铝材料中回收稀土元素的方法

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请对 2011 年 3 月 18 日提交的 US61/454, 211 以及 2011 年 9 月 16 日提交的 US61/535, 435 要求优先权。这些文件在此作为参考整体引述。

技术领域

[0003] 本发明涉及稀土元素(REE)回收,提取和 / 或分离的化学领域的改进。举例来说,该方法有益于从各种含铝材料及其衍生物中获得稀土元素。

背景技术

[0004] 在各种技术领域中,对稀土元素的需求越来越多。在少数国家,努力重建稀土元素的开采已经开始进行。未来,稀土元素的供应将相当大地取决于需要此类稀土元素的提取及生产工艺以及技术创新的经济可行性。

[0005] 因此,有必要对现有的技术方案提供一种替代方案,以用来提取稀土元素。

发明内容

[0006] 从一方面来说,本发明提供了一种从含铝材料中回收至少一种稀土元素的方法,该方法包括:

[0007] 用酸浸提含铝材料,从而获得含有铝离子、铁离子和所述至少一种稀土元素的浸出液;

[0008] 选择性地基本从浸出液中沉淀、提取和 / 或分离铝离子和铁离子的至少一种,并可选择地获得沉淀物;以及

[0009] 选择性地基本从浸出液和 / 或沉淀物中沉淀、提取和 / 或分离至少一种稀土元素。

[0010] 一方面,本发明提供了一种从含铝材料中提取至少一种稀土元素的方法,该方法包括:

[0011] 用酸浸提该含铝材料,从而获得含有铝离子,铁离子和所述至少一种稀土元素的浸出液;

[0012] 选择性地沉淀选自该至少一种稀土元素,铁离子和铝离子中的至少一个成分。

[0013] 一方面,本发明提供了一种从含铝材料中回收至少一种稀土元素的方法,该方法包括:

[0014] 用酸浸提该含铝材料,从而获得含有铝离子,铁离子以及至少一种稀土元素的浸出液;

[0015] 可选择地,选择性地基本从浸出液和 / 或沉淀中沉淀、提取和 / 或分离该至少一种稀土元素。

[0016] 选择性地基本从浸出液中沉淀、提取和 / 或分离铝离子和铁离子的至少一种,并可选择地获得沉淀物;以及

[0017] 选择性地基本从该浸出液和 / 或该沉淀物中沉淀、提取和 / 或分离至少一种稀土

元素。

[0018] 根据另一实施例,本发明实施例提供了一种从含铝材料中回收至少一种稀土元素的方法,该方法包括:

[0019] 用酸浸提该含铝材料,以获得含有至少一种铝离子,至少一种铁离子,至少一种稀土元素的浸出液和固体,并将该浸出液与该固体分离;

[0020] 选择性地基本从该浸出液中去掉至少一种铝离子和至少一种铁离子的至少一种,并可选择地获得沉淀物;以及

[0021] 选择性地基本从该浸出液和/或该沉淀物中去掉该至少一种稀土元素。

[0022] 根据另一实施例,本发明实施例提供了一种从含铝材料中回收至少一种稀土元素的方法,该方法包括:

[0023] 用酸浸提含铝材料,从而获得含有至少一种铝离子、至少一种铁离子、至少一种稀土元素的浸出液和固体,并将该浸出液与该固体分离;以及

[0024] 选择性地基本从该浸出液中去掉选自该至少一种稀土元素,该至少一种铁离子和该至少一种铝离子的至少一种成分。

[0025] 从另一方面来说,本发明提供了一种制备氧化铝及其它产品的方法,该方法包括:

[0026] 用 HCl 浸提含铝材料,从而获得含有铝离子的浸出液和固体,并将该固体与该浸出液分离;

[0027] 用 HCl 与浸出液反应,以获得液体和含有 $AlCl_3$ 形式的铝离子的沉淀物,并将该沉淀物与该液体分离;

[0028] 在可将 $AlCl_3$ 有效转化为 Al_2O_3 的条件下,加热该沉淀物,并回收所产生的气态 HCl;以及

[0029] 通过使所产生的气态 HCl 与水接触来回收所产生的气态 HCl,以获得浓度高于 HCl 共沸浓度(20.2wt%)的组合物,并且进一步用一定数量的含铝材料与该组合物反应,以浸提该含铝材料。

[0030] 从另一方面来说,本发明提供了一种制备氧化铝和其它产品的方法,该方法包括:

[0031] 用 HCl 浸提含铝材料,从而获得含有铝离子的浸出液和固体,并将该固体与该浸出液分离;

[0032] 将该浸出液与 HCl 反应,以获得液体和含有 $AlCl_3$ 形式的铝离子的沉淀物,并将该沉淀物与该液体分离;

[0033] 在将 $AlCl_3$ 有效转化为 Al_2O_3 的条件下,加热该沉淀物,回收所产生的气态 HCl;以及

[0034] 通过使所产生的气态 HCl 与水接触来回收所产生的气态 HCl,以获得浓度为大约 25%-大约 45 重量%的组合物,并且进一步用含铝材料与该组合物反应,以浸提该含铝材料。

[0035] 从另一方面来说,本发明提供了一种制备氧化铝和其它产品的方法,该方法包括:

[0036] 用 HCl 浸提含铝材料,从而获得含有铝离子的浸出液和固体,并将该固体与该浸出液分离;

[0037] 使该浸出液与 HCl 反应,从而获得液体和含有 $AlCl_3$ 形式的铝离子的沉淀物,并将该沉淀物与该液体分离;

[0038] 在将 $AlCl_3$ 有效转化为 Al_2O_3 的条件下,加热该沉淀物,并回收所产生的气态 HCl; 以及

[0039] 通过使所产生的气态 HCl 与水接触来回收所产生的气态 HCl,从而获得浓度为大约 25 重量 %- 大约 45 重量 wt% 的组合物,并将该组合物用于浸提所述含铝材料。

[0040] 从另一方面来说,本发明提供了一种制备氧化铝和其它产品的方法,该方法包括:

[0041] 用 HCl 浸提含铝材料,以获得含有铝离子的浸出液和固体,并将该固体与该浸出液分离;

[0042] 将该浸出液与 HCl 反应,从而获得液体和含有 $AlCl_3$ 形式的铝离子的沉淀物,并将该沉淀物与该液体分离;

[0043] 在可将 $AlCl_3$ 有效转化为 Al_2O_3 的条件下,加热该沉淀物,回收所产生的气态 HCl; 以及

[0044] 通过使所产生的气态 HCl 与浸出液接触来回收利用该所产生的气态 HCl,从而以 $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ 的形式沉淀铝离子。

附图说明

[0045] 以下附图通过举例的方式,仅仅代表本发明的一些不同的实施方式。

[0046] 图 1 示出了本发明提供的一种制备氧化铝和包括稀土元素在内的各种其它产品的方法的一种实施例的方块图;

[0047] 图 2 示出了本发明提供的一种制备氧化铝和包括稀土元素在内的各种其它产品的方法的另一种实施例的方块图;

[0048] 图 3 示出了本发明提供的一种提取稀土元素的方法的一种实施例的方块图;以及

[0049] 图 4a 和 4b 示出了本发明提供的一种提取稀土元素的方法的另一种实施例的方块图。

具体实施方式

[0050] 从对以举例方式说明的各种实施例的如下描述中,将使本发明进一步的特征和优点变得更加显而易见。

[0051] 结果表明,举例来说,可在本发明描述的方法的各种阶段中生成稀土元素。此外,结果表明,即使稀土元素仅为痕量时,该方法也是有用的。结果还表明,该方法对于从充分精炼或纯化后的溶液中提取稀土元素尤为有用。举例来说,这些方法是有用的,因为这些方法可被应用于其中一些主要成分例如铁离子和铝离子已经被除去(例如,沉淀)的溶液。这些方法还可应用于其中一些主要成分被除去之前的溶液。

[0052] 举例来说,在此使用表达“至少一种铝离子”指的是,选自 Al 离子的所有可能形式中的至少一种类型的铝离子。例如,该至少一种铝离子可以是 Al^{3+} 。

[0053] 举例来说,在此使用表达“至少一种铁离子”指的是,选自 Fe 离子的所有可能形式中的至少一种类型的铁离子。例如,该至少一种铁离子可以是 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、或它们的混合物。

另外,可去除至少一种稀土元素,然后可去除至少一种铁离子,最后可去除至少一种铝离子。还可设想其他各种可能的组合。

[0070] 用于浸提含铝材料的酸可以是 HCl, H₂SO₄, HNO₃ 或它们的混合物。两种以上的酸可以作为混合物使用或者单独使用。用这些酸所制备的溶液可在各种浓度下使用。例如,可使用浓溶液。例如,可使用 6M 或 12M 的 HCl。例如,可使用高达 98wt% 或 100wt% 的 H₂SO₄。

[0071] 举例来说,可用 HCl 浸提含铝材料,该 HCl 浓度为大约 15wt%- 大约 45wt%、大约 20wt%- 大约 45wt%、大约 25wt%- 大约 45wt%、大约 26wt%- 大约 42wt%、大约 28wt%- 大约 40wt%、大约 30wt%- 大约 38wt%、或在 25wt%-36wt% 之间。

[0072] 举例来说,含铝材料可在温度为大约 125°C - 大约 225°C、大约 150°C - 大约 200°C、大约 160°C - 大约 180°C、或大约 165°C - 大约 170°C 下浸提。

[0073] 举例来说,可在压力下进行浸提,该压力可为大约 100psig- 大约 300psig 或者大约 150psig- 大约 200psig。该浸提可进行大约 30 分钟 - 大约 5 小时。举例来说,该浸提可在温度为大约 60°C - 大约 200°C 下进行。

[0074] 举例来说,可在压力下在高压釜中进行浸提,举例来说,可在压力为 5KPag- 大约 850KPag、50KPag- 大约 800KPag、100KPag- 大约 750KPag、150KPag- 大约 700KPag、200KPag- 大约 600KPag、或 250KPag- 大约 500KPag 下进行浸提。

[0075] 举例来说,可在温度为至少 80°C、至少 90°C、或大约 100°C - 大约 110°C 下进行浸提。某些特定情况下,可在更高的温度下进行浸提,从而提高某些特定矿石中稀土元素的提取率。举例来说,可在温度为至少 100°C、至少 120°C、至少 130°C、至少 140°C、或大约 140°C - 大约 175°C 下进行浸提。

[0076] 举例来说,浸出液中的至少一种稀土元素可为离子形式。

[0077] 举例来说,浸提之后,该至少一种稀土元素可被溶解在溶液中,并可以被发现是一种与氯相连的可溶性离子、硫酸盐、硝酸盐或其水合物等。

[0078] 举例来说,浸提之后,(如果有需要)诸如 KOH、NaOH、Ca(OH)₂、CaO、MgO、Mg(OH)₂、CaCO₃、Na₂CO₃、NaHCO₃、CO₂ 或它们的混合物之类的各种碱可被用于提高 pH。

[0079] 举例来说,可沉淀至少一种铁离子。当沉淀该至少一种铁离子时,可通过离子沉淀使其沉淀,以及还可以各种盐、氢氧化物、氯化物或它们的水合物的形式使其沉淀。举例来说,该至少一种铁离子可被沉淀为 FeCl₂、FeCl₃、Fe(OH)₃、Fe(OH)₂、赤铁矿、针铁矿、黄钾铁矾或其水合物。

[0080] 举例来说,在沉淀至少一种铁离子之后,可将至少一种稀土元素溶解在溶液中,并被发现是一种以氢氧化物或盐,或其水合物相关的可溶性离子的形式存在。

[0081] 举例来说,可沉淀至少一种铝离子。当沉淀该至少一种铝离子时,可通过离子沉淀使其沉淀,以及还可以各种不同盐(例如氯化物、硫酸盐)或氢氧化物或它们的水合物的形式使其沉淀。举例来说,该至少一种铝离子可被沉淀为 Al(OH)₃、AlCl₃、Al₂(SO₄)₃ 或它们的水合物。

[0082] 举例来说,在沉淀至少一种铝离子之后,可将至少一种稀土元素溶解在溶液中,并以氢氧化物或盐或其水合物相关的离子存在。

[0083] 举例来说,在至少一种铁离子沉淀及至少一种铝离子沉淀之后,残余物以及充分净化或精炼后的溶液可包含至少一种稀土元素,该至少一种稀土元素进入诸如

淀至少一种铝,对该含有至少一种稀土元素的溶液进行再循环,以使其进一步地浓缩。

[0105] 举例来说,将沉淀的 Fe_2O_3 去除之后,通过将含有至少一种稀土元素的溶液用于沉淀 AlCl_3 形式下的至少一种铝离子,对含有至少一种稀土元素的溶液进行再循环,以使其进一步地浓缩。

[0106] 举例来说,该至少一种铁离子可为 Fe^{3+} ,并可将其从组合物中选择性地基本部分地去除,可用还原剂进一步处理该组合物,以使 Fe^{3+} 转化成 Fe^{2+} ,然后通过采用固-液分离,从该组合物中去除 FeCl_2 形式下的 Fe^{2+} ,从而获得含有至少一种稀土元素的溶液。

[0107] 举例来说,通过液-液提取的方式,可从该液体中选择性的基本沉淀、提取和/或分离至少一种稀土元素。

[0108] 举例来说,通过液-液提取的方式可从该液体中提取至少一种稀土元素。

[0109] 举例来说,通过液-液提取的方式可从该液体中回收至少一种稀土元素。

[0110] 举例来说,至少一种萃取剂可选自二-(2-乙基己基)磷酸(HDEHP)、单(2-乙基己基)2-乙基己基膦酸脂(HEH/EHP)、双(2,4,4-三甲基戊基)单硫代次膦酸、辛基苯基磷酸盐(OPAP)、2-乙基己基膦酸单-2-乙基己基酯(PC88A)以及可选择的甲苯、磷酸三丁酯、二异戊基甲基膦酸酯、7-(4-乙基-1-甲基辛基)-8-羟基喹啉、二-(2-乙基己基)次膦酸、双(2,4,4-三甲基戊基)次膦酸、8-羟基喹啉和(2-乙基己基)膦酸,以及它们的混合物。

[0111] 举例来说,该至少一种萃取剂可为二-(2-乙基己基)磷酸。

[0112] 举例来说,该至少一种萃取剂可为2-乙基己基膦酸单-2-乙基己基酯。

[0113] 举例来说,该至少一种萃取剂可为辛基苯基磷酸盐。

[0114] 举例来说,该至少一种萃取剂可为磷酸三丁酯。

[0115] 举例来说,该至少一种萃取剂可选自二乙烯三胺五乙酸(DTPA)、乙二胺四乙酸、1,4,7,10-四氮杂环十二烷-1,4,7,10-四乙酸(DOTA)、双(2,4,4-三甲基戊基)单硫代次膦酸和它们的混合物。

[0116] 根据一实施例,当从浸出液和/或沉淀物中选择性地基本沉淀、提取和/或分离至少一种稀土元素时,浸出液中以离子存在的至少一种稀土元素可以被沉淀。

[0117] 举例来说,可以 $\text{Sc}(\text{OH})_3$ 、 ScCl_3 、 ScF_3 、和/或 $[\text{ScF}_6]^{3-}$ (阳离子)的形式使钪沉淀,其中该阳离子可为钠、钾、镁、钙等。

[0118] 在pH为大约7-大约9、或大约7-大约8时,可使钪沉淀。

[0119] 举例来说,在pH为大约0.5-大约2.5、大约0.5-大约1.5、或大约1时,可进行浸提;然后,在pH为至少大约9.5、10、10.5、11、或11.5时,可使铁沉淀;然后,在pH为大约8-大约9时,可使铝沉淀。

[0120] 举例来说,在pH为大约10-大约12.5、10.5-大约11.5、大约10.8-大约11.2、大约11.5-大约12.5、或10-11之间时,可使至少一种铁离子沉淀。

[0121] 举例来说,该至少一种铝离子的沉淀可以在pH为大约7-大约11、大约8-大约10.5、大约8.5-10或大约9-大约10时进行。

[0122] 举例来说,该至少一种铁离子的沉淀可以在pH为大约3-大约6、大约3.0-大约5.5、大约3-大约5、大约3-大约4、大约3.0-大约3.5、大约3.5-大约4.0、大约4.0-大约5.0、大约4.0-大约4.5或大约4.5-大约5.0时进行。

[0123] 举例来说,该至少一种铝离子的沉淀可以在pH为大约5-大约6、大约5.0-大约

5.5、或大约 5.5- 大约 6.0 时进行。

[0124] 举例来说,当沉淀 AlCl_3 时,可以将大约 90%- 大约 98% 的高浓度的干燥气态 HCl 通入含有该至少一种铁离子、该至少一种铝离子和该至少一种稀土元素的组合物中。

[0125] 举例来说,为了将该至少一种铁离子转化为 Fe_2O_3 而对该至少一种铁离子进行水解,并去除该 Fe_2O_3 时,水解期间的 pH 可以为大约低于 2.5、2.0、1.5 或 1.0。

[0126] 根据另一实施例,该液体可包括氯化物形式下的所述至少一种稀土元素,其中,为了选择性地基本提取其中的镓,可以用萃取剂与该液体反应,从而获得无 Ga 溶液以及萃取的镓溶液,并将这两种溶液彼此分离。举例来说,该溶液中的镓可以为 GaCl_3 形式。举例来说,该萃取剂可以是辛基苯基磷酸酯、2- 乙基己基磷酸单 -2- 乙基己基酯和甲苯、磷酸三丁酯或其混合物。举例来说,可沉淀萃取的 GaCl_3 , 并将其转化为 Ga_2O_3 。

[0127] 举例来说,为了选择性地基本提取无 Ga 溶液中的铈,可将该无 Ga 溶液与另一萃取剂反应,从而获得无 Ce 溶液和萃取的铈溶液,并将这两种溶液彼此分离。举例来说,该无 Ga 溶液中的铈可以为 CeCl_3 形式。举例来说,该另一萃取剂可以是磷酸三丁酯、二异戊基甲基磷酸酯、二 - (2- 乙基己基) 磷酸、7- (4- 乙基 -1- 甲基辛基) -8- 羟基喹啉或它们的混合物。举例来说,该方法可进一步包括将该萃取的铈转化为 CeO_2 。

[0128] 举例来说,为了选择性地基本提取无 Ce 溶液中的钪,该方法可进一步包括将该无 Ce 溶液与又一萃取剂反应,从而获得无 Sc 溶液和萃取的钪溶液,并将这两种溶液彼此分离。举例来说,该无 Ce 溶液中的钪可以为 ScCl_3 形式。举例来说,该又一萃取剂可以是二 - (2- 乙基己基) 磷酸、二 - (2- 乙基己基) 次磷酸或它们的混合物。举例来说,该方法可进一步包括将该萃取的钪转化为 Sc_2O_3 。举例来说,可通过 NaOH 将该萃取的钪转化为 Sc_2O_3 。

[0129] 举例来说,为了选择性地基本提取无 Sc 溶液中的钷、铈或它们的混合物,该方法可进一步包括将无 Sc 溶液与更进一步的萃取剂反应,从而获得无 Sm 溶液和 / 或无 Eu 溶液以及萃取的钷和 / 或铈溶液,并将这些溶液彼此分离。举例来说,该更进一步的萃取剂可以选自双(2, 4, 4- 三甲基戊基) 次磷酸、二 - (2- 乙基己基) 磷酸以及它们的混合物。

[0130] 举例来说,为了选择性地基本提取无 Sm 溶液和 / 或无 Eu 溶液中的钆,该方法可进一步包括将无 Sm 溶液和 / 或无 Eu 溶液与再一萃取剂反应,从而获得无 Gd 溶液和萃取的钆溶液,并将这两种溶液彼此分离。举例来说,该再一萃取剂可以是 8- 羟基喹啉。

[0131] 举例来说,为了选择性地基本提取钇,该方法可进一步包括将无 Gd 溶液与另外一萃取剂反应,从而获得无 Y 溶液和萃取的钇溶液,并将这两种溶液彼此分离。举例来说,该另外一萃取剂可以是(2- 乙基己基) 磷酸、二 - (2- 乙基己基) 磷酸或它们的混合物。

[0132] 举例来说,为了选择性地基本提取镱和 / 或铒,该方法可进一步包括将无 Y 溶液与仍然另一萃取剂反应,从而获得无 Dy 溶液和 / 或无 Er 溶液以及萃取的镱和 / 或铒溶液,并将这些溶液彼此分离。

[0133] 根据另一实施例,为了选择性地基本提取该液体中的镓,可将该液体与第一萃取剂反应,从而获得无 Ga 溶液和萃取的镓溶液,并将这两种溶液彼此分离。

[0134] 举例来说,该溶液中的镓可以为 GaCl_3 形式。举例来说,该第一萃取剂可以为磷酸三丁酯,该磷酸三丁酯可以选择性地位于煤油中。

[0135] 举例来说,为了沉淀存在于无 Ga 溶液中的至少一种稀土元素,可将该无 Ga 溶液与一沉淀剂反应,从而获得含有该至少一种稀土元素的沉淀物并通过固 - 液分离回收该沉淀

物。

[0136] 举例来说,该方法还可进一步包括用酸浸提沉淀物,以获得含有该至少一种稀土元素的浸出溶液。举例来说,该酸可为 HCl。举例来说,可将浸出溶液与第二萃取剂反应,以选择性地基本提取第一组稀土元素,从而获得含有第一组萃取的稀土元素的溶液和含有第二组稀土元素的萃余液,并将该溶液与该萃余液分离。举例来说,第一组稀土元素可包括钇和铈。举例来说,第二组稀土元素可包括铈、钆、铈和镨。举例来说,该第二萃取剂可选自二-(2-乙基己基)磷酸和 2-乙基己基膦酸单-2-乙基己基酯。

[0137] 举例来说,该方法还可包括使含有第一组萃取的稀土元素的溶液与 HCl 至少反应一次,以去除其中的杂质。

[0138] 举例来说,该方法还可包括用酸反萃取含有第一组萃取的稀土元素的溶液,以获得第一组反萃液。举例来说,该酸可为 HCl。

[0139] 举例来说,该方法还可包括利用第二萃取剂重复该萃取过程至少一次。

[0140] 举例来说,第一组反萃液可与第三萃取剂反应,以选择性地基本从该第一组反萃液中提取铈、铈和镨的至少一种元素,从而获得含有萃取的铈、铈和镨至少一种元素的溶液和钇萃余液,并将该溶液与该萃余液分离。举例来说,该第三萃取剂可为磷酸三丁酯。

[0141] 举例来说,该方法还可包括用酸反萃取含有萃取的铈、铈和镨溶液的至少一种的溶液,以获得另一第一组反萃液。举例来说,该酸可为 HCl。

[0142] 举例来说,该另一第一组反萃液可与第四萃取剂反应,以选择性地基本从该另一第一组反萃液中提取铈和镨,从而获得含有萃取的铈和镨的溶液和钇萃余液,并将该溶液与该萃余液分离。

[0143] 举例来说,该另一第一组反萃液可与第四萃取剂反应,以选择性地基本从该另一第一组反萃液中提取铈,从而获得含有萃取的铈的溶液和含有铈和镨的萃余液,并将该溶液与该萃余液分离。

[0144] 举例来说,通过在可选择地利用磷酸三丁酯改性过的活性碳上的吸附以及在聚氨酯聚醚泡沫(PUF)上的吸附,可选择性地基本沉淀、提取和/或分离该至少一种稀土元素。

[0145] 举例来说,可通过液-液提取的方式选择性地基本去除至少一种稀土元素,可利用萃取剂进行该液-液提取。

[0146] 举例来说,该方法可包括选择性地基本沉淀至少两种成分,该至少两种成分选自离子形式的至少一种稀土元素、至少一种铁离子和至少一种铝离子。举例来说,该两种成分中的每一种可被单独沉淀或整体沉淀。

[0147] 根据另一实施例,该方法可包括:

[0148] 用 HCl 浸提含铝材料,以获得含有至少一种铝离子、至少一种铁离子和至少一种稀土元素的浸出液和固体,并将该浸出液与该固体分离;

[0149] 从该浸出液中选择性地基本去除至少一种铁离子,从而获得含有至少一种铝离子和至少一种稀土元素的组合物;以及

[0150] 从该组合物中选择性地基本至少部分地去除至少一种铝离子,从而获得含有至少一种稀土元素的液体。

[0151] 根据另一实施例,该方法可包括:

[0152] 用 HCl 浸提含铝材料,以获得含有至少一种铝离子、至少一种铁离子和至少一种

稀土元素的浸出液和固体,并将该浸出液与该固体分离。

[0153] 从该浸出液中选择性地基本去除至少一种铁离子,从而获得含有至少一种铝离子和至少一种稀土元素的组合物;以及

[0154] 从该组合物中选择性地基本至少部分地去除至少一种铝离子,从而获得含有至少一种稀土元素的溶液。

[0155] 根据另一实施例,在 pH 为大约 0.5- 大约 2.5 时,可进行浸提,然后在 pH 为至少大约 9.5 时,可沉淀至少一种铁,然后在 pH 为大约 8- 大约 9 时,可沉淀至少一种铝离子,以及然后在 pH 为大约 7- 大约 8 时,可沉淀至少一种钪离子。

[0156] 根据另一实施例,在 pH 为大约 0.5- 大约 1.5 时,可进行浸提,然后在 pH 为至少大约 10.5 时,可沉淀至少一种铁,然后在 pH 为大约 8- 大约 9 时,可沉淀至少一种铝离子,以及然后在 pH 为大约 7- 大约 8 时,可沉淀至少一种钪离子。

[0157] 根据另一实施例,在 pH 为大约 0.5- 大约 1.5 时,可进行浸提,然后在 pH 为至少大约 11 时,可沉淀至少一种铁,然后在 pH 为大约 8- 大约 9 时,可沉淀至少一种铝离子,以及然后在 pH 为大约 7- 大约 8 时,可沉淀至少一种钪离子。

[0158] 举例来说,可从该方法产生的副产品中沉淀钪。

[0159] 举例来说,可从该方法产生的溶液中沉淀钪。举例来说,可用 HNO₃ 沉淀钪。

[0160] 举例来说,通过选自离子交换树脂、溶剂萃取(或者多种溶剂萃取)以及吸附中的至少一种技术,可选择性地基本沉淀、提取和 / 或分离至少一种稀土元素。

[0161] 举例来说,通过离子交换树脂的方式,可选择性地基本沉淀、提取和 / 或分离至少一种稀土元素。

[0162] 举例来说,通过液-液提取的方式,可选择性地基本沉淀、提取和 / 或分离至少一种稀土元素。

[0163] 举例来说,通过电沉积技术的方式,可选择性地基本沉淀、提取和 / 或分离至少一种稀土元素。

[0164] 根据另一实施例,在 pH 为大约 0.5- 大约 2.5 时,可进行浸提,然后在 pH 为至少大约 9.5 时,可沉淀至少一种铁,然后在 pH 为大约 8- 大约 9 时,可沉淀至少一种铝离子,以及然后可选择性地基本提取至少一种稀土元素。

[0165] 根据另一实施例,在 pH 为大约 0.5- 大约 1.5 时,可进行浸提,然后在 pH 为至少大约 10.5 时,可沉淀至少一种铁,然后在 pH 为大约 8- 大约 9 时,可沉淀至少一种铝离子,以及然后可选择性地基本提取至少一种稀土元素。

[0166] 根据另一实施例,在 pH 为大约 0.5- 大约 1.5 时,可进行浸提,然后在 pH 为至少大约 11 时,可沉淀至少一种铁,然后在 pH 为大约 8- 大约 9 时,可沉淀至少一种铝离子,以及然后可选择性地基本提取至少一种稀土元素。

[0167] 举例来说,含铝材料 / 酸的比可为大约 1/10 (以重量 / 体积计算)。

[0168] 根据另一实施例,该方法进一步包括以下步骤的至少一种:

[0169] 通过用萃取剂充分络合该至少一种铁离子,从浸出液中至少部分地去除至少一种铁离子;

[0170] 选择性地沉淀该至少一种铁离子;

[0171] 选择性地沉淀该至少一种铝离子;以及

[0172] 通过用另一萃取剂充分络合该至少一种铝离子,从浸出液中至少部分地去除该至少一种铝离子。

[0173] 根据另一实施例,该方法包括:

[0174] 用 HCl 浸提含铝材料,以获得浸出液和固体残渣,将该浸出液与该固体残渣分离;

[0175] 通过使该浸出液与碱反应而选择性地基本沉淀该至少一种铁离子,进而从该浸出液中至少部分地去除该至少一种铁离子,以获得含有该至少一种稀有元素和沉淀的富铝含水组合物,并将该沉淀从该组合物中去除;

[0176] 通过选择性地基本沉淀至少一种铝离子来纯化该富铝含水组合物,从而获得含有该至少一种稀有元素和另一沉淀物的另一组合物,将该沉淀物从该组合物中去除;以及

[0177] 从该另一组合物中选择性地基本提取该至少一种稀有元素。

[0178] 根据另一实施例,该方法包括:

[0179] 用 HCl 浸提含铝材料,以获得浸出液和固体残渣,以及将该浸出液与该固体残渣分离,

[0180] 通过将该浸出液与碱反应而选择性地基本沉淀至少一种铁离子,从该浸出液中至少部分地去除至少一种铁离子,以获得含有至少一种稀有元素和沉淀的富铝含水组合物,以及将该沉淀从该组合物中去除;

[0181] 可通过中空纤维膜或液-液提取的方式,从该富铝含水组合物中选择性地基本提取该至少一种铝离子,以及去除该提取的至少一种铝离子,从而获得含有至少一种稀有元素的贫铝含水组合物;以及

[0182] 从该贫铝含水组合物中选择性地基本提取至少一种稀有元素。

[0183] 根据另一实施例,该方法包括:

[0184] 用 HCl 浸提含铝材料,以获得浸出液和固体残渣,并将该浸出液与该固体残渣分离;

[0185] 通过用萃取剂选择性地基本络合至少一种铁离子,从该浸出液中至少部分地去除至少一种铁离子,从而获得含有至少一种稀土元素的富铝含水组合物;

[0186] 通过选择性地基本沉淀至少一种铝离子来纯化该富铝含水组合物,从而获得含有至少一种稀有元素和另一沉淀的另一组合物,从该组合物中去除沉淀;以及

[0187] 从该另一组合物中选择性地基本提取至少一种稀有元素。

[0188] 根据另一实施例,该方法包括:用 HCl 浸提含铝材料,以获得浸出液和固体残渣,并将该浸出液与该固体残渣分离;

[0189] 通过用萃取剂选择性地基本络合至少一种铁离子,从该浸出液中至少部分地去除至少一种铁离子,从而获得含有至少一种稀土元素的富铝含水组合物;

[0190] 通过中空纤维膜或液-液提取的方式,从该富铝含水组合物选择性地基本提取至少一种铝离子,并去除该提取的至少一种铝离子,从而获得含有至少一种稀有元素的贫铝含水组合物;以及

[0191] 从该贫铝含水组合物中选择性地基本提取至少一种稀有元素。

[0192] 根据另一实施例,该方法包括:

[0193] 用 HCl 浸提含铝材料,以获得浸出液和固体残渣,并将该浸出液与该固体残渣分离;

[0194] 通过选择性地基本沉淀至少一种铝离子,从该浸出液中至少部分地去除至少一种铝离子,从而获得含有至少一种稀有元素和沉淀物的富铁含水组合物;

[0195] 从该富铁含水组合物中选择性地基本沉淀至少一种铁离子,以及从中去除该沉淀物,从而获得含有至少一种稀有元素的贫铁含水组合物;以及

[0196] 从该贫铁含水组合物中选择性地基本提取至少一种稀有元素。

[0197] 举例来说,可在结晶器中,将至少一种铝离子以 $AlCl_3$ 的形式进行沉淀,举例来说,通过喷射气态 HCl 。

[0198] 举例来说,可通过,例如水解,使至少一种铁离子以 Fe_2O_3 的形式沉淀。

[0199] 举例来说,可用萃取剂络合至少一种铝离子,获得络合物,分离该络合物与该组合物,并沉淀至少一种铝离子,来纯化富铝含水组合物。

[0200] 举例来说,通过用萃取剂络合包含在富铝含水组合物中的杂质,从该组合物中至少部分地去除络合的杂质,并沉淀铝离子,来纯化该富铝含水组合物。

[0201] 根据另一实施例,该方法包括:

[0202] 1- 用酸(例如, HCl 溶液或气态 HCl) (例如,在 pH 为大约 0.5- 大约 1.5,或大约 0.8- 大约 1.2 时) 浸提泥板岩。该浸提也可在压力下进行;

[0203] 2- 通过将 pH 提高至大约 10- 大约 12,或大约 11- 大约 12 时(或用萃取剂提取铁) 并过滤掉所有非溶性氢氧化物,以离子沉淀的方式去除铁;

[0204] 3- 在 pH 为大约 7.5- 大约 9,或大约 7.8- 大约 8.2 下使铝沉淀,并过滤作为固体的氢氧化铝;

[0205] 4- 通过利用液-液提取,膜和适于络合铝离子的萃取剂中的至少一种,可选择地纯化铝 ($Al(OH)_3$); 以及

[0206] 5- 可在步骤 1、2、3 和 4 中的至少一个步骤后,沉淀,提取和/或分离至少一种稀土元素。

[0207] 有关步骤 1-4 的至少某一部分的更多细节和解释,在此将 W02008141423 作为参考并整体引用。

[0208] 根据另一实施例,该方法包括:

[0209] 1- 用酸(例如, 18-32wt% 的 HCl 溶液) 浸提泥板岩。该浸提还可在诸如大约 350KPag- 大约 500KPag 下的压力进行大约 4 小时- 大约 7 小时;

[0210] 2- 通过将 pH 提高至大约 10- 大约 12,或大约 11- 大约 12(或用萃取剂萃取铁) 并过滤掉所有非溶性氢氧化物,将铁以离子沉淀的方式去除;

[0211] 3- 在 pH 为大约 7.5- 大约 9,或大约 7.8- 大约 8.2 时沉淀铝,并过滤作为固体的氢氧化铝;

[0212] 4- 利用液-液提取、膜以及适于络合铝离子的萃取剂中的至少一种来可选择地纯化铝 ($Al(OH)_3$); 以及

[0213] 5- 在步骤 1、2、3 和 4 中的至少一个步骤后,可沉淀,提取和/或分离至少一种稀土元素。

[0214] 根据图 1 所示的又一实施例,该方法可涉及以下步骤(图 1 中的序号对应着以下步骤):

[0215] 1- 将含铝材料分解至平均粒径为大约 50- 大约 80 μm 。

[0216] 2- 用盐酸处理该分解并分级过的材料,其中该盐酸在预定的温度及压力下可溶解铝以及如铁、镁以及包括稀土在内的其它金属。二氧化硅保持完全不溶。

[0217] 3- 为了分离净化的二氧化硅与溶液中的金属氯化物,浸提步骤的母液此后要经过分离、清洗阶段。

[0218] 4- 通过将干态高度浓缩的气态氯化氢喷射进入结晶器中来使从步骤 1 来的废酸(浸出液)浓缩。从而使得含有最小量其它杂质的六水合氯化铝(沉淀)结晶。根据本阶段氯化铁的浓度,还可进行进一步的结晶。然后将沉淀物与液体分离。

[0219] 5- 然后在高温下煅烧(例如,通过回转窑、流化床等方式)六水合氯化铝,以获得期望的氧化铝。然后回收高度浓缩的气态氯化氢,将过量的气态氯化氢引入水溶液的形式中以便使其具有尽可能高的浓度,以便在酸浸提步骤使用(或循环)。

[0220] 6- 考虑到 Fe_2O_3 (赤铁矿形式)的提取以及水解过程中酸的回收,使氯化铁(步骤 4 中获得的液体)进行预浓缩并在低温下水解。煅烧步骤(步骤 5)中的所有热回收、浸提部分的放热反应(步骤 1)以及该方法其他部分的热量都被回收至预浓缩器。

[0221] 10- 去除赤铁矿后,可利用本发明从含铝材料中回收稀土元素中所描述的方法中的任何一种来处理富含稀土元素的溶液,举例来说,回收的稀土元素可为如氧化物、氯化物、氢氧化物等各种形式。正如本发明之前所示出的,表达“稀土元素”还可包含“稀有金属”,因此在步骤 10 中,可同样回收稀有金属。举例来说,稀有金属可为稀有金属氧化物的形式。因此,例如,图 1 和图 2 中的步骤 10 可为图 3 或图 4a 及图 4b 中所示的方法。

[0222] 将诸如 MgCl_2 和其它不可水解的金属氯化物 (Me-Cl) 经过以下步骤:

[0223] 7- 通过将干燥的高度浓缩的气态氯化氢喷射入结晶器中,来浓缩富含氯化镁以及其它低温下不可水解的产品的溶液。从而使得作为六水合物的氯化镁沉淀。

[0224] 8- 然后煅烧(通过回转窑或者流化床等)六水合氯化镁,非常高浓度的盐酸将因此重新生成并被带回浸提步骤。

[0225] 9- 其它 Me-Cl 经过标准的高温水解步骤,在该步骤中,可产生混合氧化物并重新生成处于共沸点 (20.2%wt.) 的盐酸。

[0226] 举例来说,该液体可被浓缩成氯化铁浓度为重量计至少 30% 的浓缩液;在保持氯化铁浓度为重量计的至少 65% 的水平的时候,在大约 155°C - 大约 350°C 的温度下对氯化铁进行水解,可产生含有液体以及沉淀的赤铁矿的组合物,并回收该赤铁矿。

[0227] 举例来说,液体可被浓缩至氯化铁浓度为重量计的至少 30% 的浓缩液;在保持氯化铁浓度为重量计的至少 65% 的水平的时候,在大约 155°C - 大约 350°C 的温度下对氯化铁进行水解,以产生含有液体以及沉淀的赤铁矿的组合物;并回收该赤铁矿;以及从该液体中回收稀土元素。举例来说,该方法可进一步包括,在稀土元素回收之后,用 HCl 与该液体反应使 MgCl_2 沉淀,并回收它。

[0228] 如之前所述,可将各种含铝材料用作本发明方法中的原材料。使用粘土以及铝土矿的实施例已经进行了实施。但是,本领域技术人员可以知道,这个持续的工艺可以处理高百分比的二氧化硅 (>55%) 和杂质,以及低百分比的铝(举例来说,低至大约 15%),且仍然是经济和技术上可行的。可得到令人满意的产率:>93%-95% 的 Al_2O_3 和大于 75% 的稀土元素。大多数情况下不需要进行预热处理。本发明方法包括在非常高强度下关于浸提以及酸回收的特殊技术,从而提供一些优于碱法工艺的优点。

[0229] 步骤 1 中不论是否经过热处理的矿物,进行破碎、研磨、干燥以及分级,以获得大约 $50\ \mu\text{m}$ - 大约 $80\ \mu\text{m}$ 的平均粒径。

[0230] 步骤 2 中,将磨碎的原料引入反应器并进入浸提阶段。

[0231] 步骤 2 中所用的浸提盐酸为步骤 5、6、8 和 9 中回收利用或重新再生的酸,其浓度可从质量百分比的 15% 至 45% 之间变化。通过使用膜分离、低温和 / 或高压方法可获得更高的浓度。酸浸提可在压力和接近其沸点的温度下进行,因此可允许最小的老化时间以及扩大的反应进度(90%-100%)。浸提(步骤 2)可在半连续模式下完成,此时在该反应的某一特定阶段,使用高浓酸取代含有残留的游离盐酸的废酸,或允许减小的酸 / 矿物比,从而减少反应时间并提高反应动力学。例如,动力学常数 k 可为 $0.5\text{-}0.75\text{g}/\text{mole}\cdot\text{L}$ 。

[0232] 如前所述,在不同阶段,碱金属、铁、镁、钙、钾、稀土元素以及其它元素也可为氯化物形式,二氧化硅将保持不溶并经过(步骤 3)液-固分离及清洗阶段。为了使盐酸的回收率达到最大,本发明所述方法趋向于回收溶液中最大量的剩余的游离盐酸和氯化物,并使用诸如耙式分级(rakeclassifying)、带式过滤机过滤、离心分离和其它等工艺。不含二氧化硅的母液被命名为废酸(各种金属氯化物和水),并进入结晶步骤(步骤 4)。

[0233] 在步骤 4 中,利用从步骤 5 中获得的或回收利用的干燥的高度浓缩的气态氯化氢来使含有大量氯化铝的废酸(或浸出液)饱和,从而使六水合氯化铝($\text{AlCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$)沉淀。然后,在被送入煅烧阶段(步骤 5)之前,该留存的沉淀要经过洗涤和过滤或离心分离。步骤 4 中剩余的废酸进入酸回收系统(步骤 6-8)进行处理,在酸回收系统中将得到纯的副产品。

[0234] 在步骤 5 中,铝的氧化物(氧化铝)可在高温条件下直接获得。将所得的气态形式的高度浓缩的氯化氢进入步骤 4 和步骤 7 而用于结晶。过量的氯化氢在此被吸收并被用作再生酸进入浸提步骤 2 作为高度浓缩的酸,其浓度高于其共沸点时的浓度($>20.2\%$)。例如,该浓度可为大约 $25\text{wt}\%$ - 大约 $45\text{wt}\%$ 或 $25\text{wt}\%$ - $36\text{wt}\%$ 之间。

[0235] 步骤 4 之后,各种氯化物(主要是氯化铁、氯化镁以及氯化物形式的稀土元素)的衍生物将接下来经过铁提取步骤。举例来说,该步骤可利用 W02009/153321 中披露的工艺,在此将 W02009/153321 作为参考并全部引用。

[0236] 在步骤 6 中,在低温($155\text{-}350^\circ\text{C}$)下进行水解、生成纯的 Fe_2O_3 (赤铁矿)并重新生成浓度为至少 15% 的盐酸。W02009/153321 所描述的方法通过一系列的步骤对氯化亚铁、氯化铁及其可能混合物的溶液以及游离的盐酸进行处理,这些一系列的步骤包括预浓缩步骤、将氯化亚铁氧化为三价铁形式的氧化步骤,并且最终通过水解步骤进入称作水解器(hydrolyser)的操作单元,在该操作单元中,使氯化铁的浓度保持在 $65\text{wt}\%$,以产生足够多的气体流来确保氯化氢浓度为 $15\text{-}20.2\%$,并将使纯的赤铁矿经历物理分选步骤。冷凝潜热被回收至预浓缩步骤,并使用从煅烧阶段(步骤 5)来的过量热量作为热输入。

[0237] 去除铁之后,水解器(步骤 6)来的剩余的母液中富含其它不可水解的元素,且主要包含氯化镁或其它元素的可能混合物(各种氯化物)以及稀土元素。

[0238] 氯化物形式的稀土元素在进入水解操作单元时百分比高度集中,并从母液中提取(步骤 10),此处可以采用本发明所限定的从含铝材料中回收稀土元素方法,例如,这样可提取各种形式下的稀土元素,例如,其可为氧化物(REO)的形式。举例来说,本发明中用于回收稀土元素的方法能够在水解过程中富集高浓度的下列稀土元素:钪(Sc)、镓(Ga)、钇(Y)、镝(Dy)、铈(Ce)、镨(Pr)、钕(Nd)、铕(Eu)、钐(Sm),钆(Gd)、镧(La)、铒(Er)。当然,要回

收的至少一种稀土元素取决于原材料(含铝材料)的性质。

[0239] 步骤 6 和步骤 10 中富含增值金属(主要是镁)的废酸将进入步骤 7 进行处理。利用步骤 5 中的干燥的高度浓缩的气态氯化氢使溶液饱和,从而使六水合氯化镁沉淀。使留存的沉淀物进入煅烧阶段步骤 8,在该过程中将获得纯 MgO (>98%wt.),并再生高度浓缩的盐酸(例如,浓度为至少 38%的)并将其转入浸提步骤(步骤 2)。对步骤 7 来说,还可使用步骤 8 中的干燥气态盐酸作为替代方案。

[0240] 在步骤 9 中,使未转化的金属氯化物进入热水解步骤(700-900℃)进行处理,以产生混合氧化物,在此处可回收 15-20.2%wt. 浓度的盐酸。

[0241] 根据图 2 所示的又一实施例,该方法可与图 1 所示的实施例相似,除此以外,还可包括以下论及的一些变体。

[0242] 事实上,如图 2 所示,该方法可包括(在步骤 6 之后或步骤 10 之前)一个返回至结晶步骤 4 的内部再循环。在这种情况下,来自于水解步骤(步骤 6)的母液可被充分地或部分地再循环进入步骤 4 中结晶,此处,包括稀土元素在内的不可水解的元素将发生浓度的增加。

[0243] 此类步骤对于显著地增加稀土元素的浓度非常有用的,从而可促进稀土元素在步骤 10 中的提取。

[0244] 关于步骤 7,如前所述,通过向结晶器中喷射干燥的高度浓缩的气态氯化氢,可使富含氯化镁及其它不可水解产品的溶液在低温下进行富集。这使得作为六水合物的氯化镁沉淀(例如,在氯化钠和氯化钾去除之后)。

[0245] 如图 2 所示,可增加附加步骤 11。氯化钠可与硫酸发生化学反应得到硫酸钠,并在共沸点再生盐酸。氯化钾可与硫酸发生化学反应得到硫酸钾,并在共沸点再生盐酸。

[0246] 对于如何选择性地基本回收、沉淀、提取和 / 或分离至少一种稀土元素,本发明在此提供某些特定的预言性的实施例。举例来说,从浸出液和 / 或沉淀物以及其它下游衍生物、溶液、沉淀、组合物或液体中选择性地基本回收、沉淀、提取和 / 或分离,这是可以做到的。

[0247] 举例来说,可通过以下方式回收、沉淀、提取和 / 或分离至少一种稀土元素:

[0248] 沉淀至少一种稀土元素(例如,在 pH 为大约 6- 大约 8、7- 大约 8、或 7- 大约 7.5 时);

[0249] 利用离子交换树脂(例如,如 US4, 816, 233 中所描述的(在此作为参考引用全部));

[0250] 通过溶剂萃取(举例来说,可利用二(2- 乙基己基)磷酸(HDEHP, 也称作 DEHPA 或 D2EHPA)),单(2- 乙基己基)2- 乙基己基膦酸酯(HEH/EHP)、辛基苯基膦酸酯(OPAP)、2- 乙基己基膦酸单-2- 乙基己基酯(PC88A)以及可选择地甲苯(例如,如 Kao 等人在化学工程杂志,2006 年 6 月 15 日,第 119 卷,2-3 期,第 167-174 页中所描述的(在此作为参考引用全部)),或通过利用磷酸烷基酯萃取(举例来说,如 US3, 013, 859 中所描述的,(在此作为参考引用全部));

[0251] 利用萃取剂(举例来说,利用双(2, 4, 4- 三甲基戊基)单硫代次膦酸或其衍生物);

[0252] 在可选择地利用磷酸三丁酯改性过的活性炭上的吸附(活性炭吸附)或在聚氨酯聚醚泡沫(PUF)上的吸附;(例如,如 Zhou 等人在稀有金属杂志,2008 年第 27 卷,第 3 期,第 223 页-227 页中所描述的,(在此作为参考全部引用));

[0253] 利用中空纤维膜进行提取；以及

[0254] 利用电沉积技术(例如,如 US2004/0042945 中所描述的,(在此作为参考全部引用))。

[0255] 举例来说,可从该方法产生的残留溶液中沉淀钪(例如,当铁被沉淀时和 / 或当铝被沉淀时)(可选择地使用 HNO_3)。

[0256] 举例来说,当从浸出液和 / 或沉淀物以及其它下游衍生物中选择性地基本沉淀、提取和 / 或分离至少一种稀土元素时,可采用不同的提取顺序,例如,根据原材料和存在的稀土元素的性质,一指定的稀土元素可在另一指定的稀土元素之前或之后更容易地提取出来。

[0257] 举例来说,如图 3 所示,在含有 HCl 、水和氯化物形式的稀土元素的混合物或液体中,可利用萃取剂处理该混合物以从中提取 GaCl_3 ,从而获得无 Ga 溶液。该萃取剂可为,例如,辛基苯基磷酸酯(OPAP)、2-乙基己基膦酸单-2-乙基己基酯(PC88A)和甲苯。随后 GaCl_3 可被沉淀,然后通过加热该沉淀的 GaCl_3 使其转化为 Ga_2O_3 。

[0258] 然后,为了选择性地基本从无 Ga 溶液中提取氯化铈,可利用萃取剂(例如,正庚烷中的 SME529TM、磷酸三丁酯或二异戊基甲基膦酸酯、二-(2-乙基己基)膦酸、7-(4-乙基-1-甲基辛基)-8-羟基喹啉(Kelex100TM),外加 10% 的正癸醇)处理该无 Ga 溶液,以获得无 Ce 溶液。并将 CeCl_3 最终转化为 CeO_2 。

[0259] 然后,可利用如二-(2-乙基己基)膦酸、二-(2-乙基己基)次膦酸之类的萃取剂处理无 Ce 溶液,以选择性地基本提取 Sc 并提供无 Sc 溶液。用氧化剂(例如 NaOH) 处理提取的 Sc 以得到 Sc_2O_3 。

[0260] 然后,可用不同的可能顺序提取无 Sc 溶液中各种剩余的稀土元素(Pr、Nd、Sm、Eu、La、Gd、Y、Dy、Er 等)。

[0261] 举例来说,必须指出的是,图 3 中所列方法可被用作各种其它方法(如图 1 或图 2 中所列方法)的一个组成部分。例如,图 1 及图 2 中的步骤 10 可以是图 3 中所列方法。

[0262] 举例来说,如图 4a 和图 4b 所示,提取稀土元素的方法可包括:

[0263] 利用铁使三价铁向二价铁的还原;

[0264] 氯化亚铁溶液与镓的分离;

[0265] 萃余液中稀土元素的沉淀或预富集;

[0266] 稀土元素的重新浸提以及轻组稀土元素(LRE)和重组稀土元素(HRE)的分级;

[0267] 钪与钪和重稀土元素的分离;以及

[0268] 钪与重稀土元素的分离。

[0269] 可以使用还原剂(例如金属离子)将三价铁向二价铁的还原,以防止铁共萃取或铁沉淀。该反应时间可以非常短,且该反应可产生热量。

[0270] 如图 4a 和图 4b 所示,氯化铁进料液 101 可被输送至搅拌反应槽,并可向其中加入还原剂(例如,金属铁 102)以使氯化铁转化为氯化亚铁(详见“铁的去掉”)。在液-固分离(s/l 分离)之后,可将所得到的滤液 103 可以进一步在镓提取路线中进行处理。可将含有固体物质和铁的滤饼进行脱水,所产生的浆液然后可用作后续处理。

[0271] 然后可用含有萃取剂(例如,溶解于煤油中的磷酸三丁酯(TBP))的有机溶液来提取镓(详见“镓的回收”)。稀土元素和铁可因此被留在萃余液中。该提取可随着氯离子浓度

函数而变化。举例来说,氯离子浓度越高,镓络合物形成的趋势越明显,提取效果越好。

[0272] 举例来说,对于从盐酸溶液中回收镓,可以使用诸如磷酸三丁酯或叔胺(例如阿拉敏 336(Alamine336))之类的试剂。举例来说,当增加盐酸(HCl)浓度时,镓的提取可上升至最大,最后可再次降低。举例来说,对于镓的提取,HCl的浓度可增加至为大约 4MHCl。在这些条件下,镓可以 HGaCl_4 络合物的形式存在,TBP 提取的镓作为三溶剂化物 ($\text{HGaCl}_4 \cdot 3\text{TBP}$) (例如,当萃取剂为 TBP 时)。

[0273] 可利用盐酸对累积在有机相中的共萃取铁进行清除(详见“镓反萃液”)。将所得到的含有镓的有机溶液送入反萃取回路,在此使用水 104 对镓进行反萃取。将含有氯化亚铁和稀土元素的萃余液 106 送入稀土沉淀段(详见“主体稀土元素的去除”)。最终的反萃液 105 中含有镓。

[0274] 举例来说,稀土元素的草酸盐沉淀使得该化合物在水溶液中的溶解度非常低。可通过加入沉淀剂 107 来使稀土元素草酸盐沉淀。例如,草酸 107 可被用于沉淀。例如,还可使用能有效地沉淀三价稀土元素(例如草酸盐(来自草酸))的沉淀剂。举例来说,该类沉淀剂可使形成的沉淀物在水溶液中的溶解度非常低。

[0275] 可将来自初级稀土元素沉淀的上清液 109 送入亚铁处理回路。将含有稀土元素的滤饼过滤之后,送入洗涤及脱水单元。然后,所得到的泥浆 108 用于重浸提(详见“稀土元素再浸提”)。可以使用盐酸 110 来对稀土滤饼进行重浸提。

[0276] 从一种预浓缩的且 pH 调整过的氯化物溶液 111,其浓度为例如 150 约为 150g/L-250g/L 中,利用萃取剂(例如,煤油中的二-(2-乙基己基)磷酸(D2EHPA)或 2-乙基己基磷酸单 2-乙基己基酯(PC88A)(也称作 lonquest™801)),提取稀土元素钇和铈、以及重稀土(HRE)。铈、其他 HRE 还有钇可以被提取,并且在萃余液 113 中留下了轻稀土元素(LRE)。

[0277] 然后,可利用盐酸(2MHCl)对负载有机相进行选择性地净化以去除共提取的 LRE。可利用淡盐酸(1-1.5MHCl)使二次净化区中去除铈。可用强酸(3.5MHCl)112 对含有钇、铈和 HRE 的萃取物进行反萃取。

[0278] 可进一步处理含有钇和铈的 HRE 萃余液 114,以使在双溶剂萃取纯化过程中的第一路线中获得多于 90% 的 Y_2O_3 和 Sc_2O_3 。在第一步骤中,可使含有约 25g/L(的氧化物形式的稀土元素)和 0.4M HCl 的水溶液与萃取剂(例如,煤油中的二-(2-乙基己基)磷酸(D2EHPA)或 2-乙基己基磷酸单-2-乙基己基酯(PC88A)(也称作 lonquest™801))相接触(详见“二次轻组稀土元素的回收”)。利用稀释的盐酸对负载有机相进行净化。利用试剂对铈、钇和 HRE 进行提取,并最终利用较高氧化物/酸的比的强盐酸进行反萃取。最终的反萃液将含有浓度约为 40g/L 的稀土元素氧化物以及约 1MHCl。该溶液被部分中和。

[0279] 可利用萃取剂(例如,煤油中的磷酸三丁酯(TBP))对预处理的反萃液 116 进行进一步地提取。该处理过程可在多级步骤中进行,并以用水 117 最后反萃取负载有机相的结束。所有的 HRE 和铈可因此被提取,并于萃余液 119 中留下钇。含有 HRE 的最终反萃液 118 构成了进一步分离铈及重稀土的来源。为了做到这一点,可以使用各种可能的萃取剂,例如二-(2-乙基己基)磷酸。

[0280] 可以使用进一步的溶剂萃取纯化路线进行铈与其它 HRE(例如,镧和铈)的分离,该溶剂萃取纯化路线与钇的分离及纯化过程及前述过程相似。因此,萃取剂可以为相同的或不同的,萃取液 120 可以与 117 是相同的,从而可提供铈萃余液 121 和含有铈和铈的反萃

液 122。

[0281] 作为一种替代方案,可以利用如 US3,751,553 (在此作为参考引用全部)中所描述的方法对钇进行提取。事实上,可从磷钇矿精矿开始对钇进行提取。该过程可通过三个溶剂萃取路线完成。第一步,用 DEHPA 来分离钇。第二步,用三(辛甲基)硝酸铵(tri(caprylmethyl) ammoniumnitrate)(Aliquat336)来提取及分离铈,并于萃余液中留下钇。第三步,通过三(辛甲基)硫代氰酸铵来提取 Tm、Yb 和 Lu。在该提取回路中,钇的性质类似于铈元素。从该步骤开始可获得高纯氧化钇。

[0282] 根据另一替代方案,可在两个步骤中提取氧化钇,例如利用三(辛甲基)硝酸铵来分离混合物 La - Er/Y - Lu,以及然后利用一种有支链的烷烃羧酸(versatic acid 商品)进行钇的纯化。

[0283] 溶剂萃取是一种在有机溶液的帮助下,从水性溶液中分离及浓缩有价值的元素的选择性的分离过程。在此过程中,常以低浓度含有兴趣元素以及其它溶解的物质(污染物)的水溶液,与含有试剂的有机溶剂混合(提取)。该兴趣元素与试剂反应,以形成一种在有机相中的溶解性比在水溶液中溶解性更大的化合物。因此,该兴趣元素被转移至有机溶液中。

[0284] 随后,为了回收提取的物质,将该有机溶液与水溶液进行混合(反萃取),其中该水溶液的组成使得,该元素和该试剂之间的该化合物被提取出来,从而,该元素以纯净的形式回收在“新的”水性溶液。通过液体流动速率的调整,“新的”水溶液中的该元素的浓度经常可能会增加至 10-100 倍的原始水性溶液浓度。该萃取的元素分离之后,该有机溶液或者直接地,或者其部分杂质清除之后,将被返回而用作进一步的萃取。

[0285] 影响该溶剂萃取过程的重要因素可为,例如,萃取、洗涤和反萃取阶段的次数,有机溶剂的浓度以及稀释剂。

[0286] 在一个典型的溶剂萃取过程中,含有稀土元素的水相可以为,例如含氯或含氮的酸性溶液。该有机相包含有萃取剂或者替代物以及脂肪族类稀释剂之类的有机溶剂,该萃取剂可为如本发明中所列举的萃取剂。

[0287] 溶剂萃取技术可被用作稀土元素的分离和纯化过程。当选择萃取剂或化学萃取剂时,以下一些属性是尤其相关的:

[0288] 萃取过程中,相比其他不需要的金属和酸而具有的高选择性,

[0289] 萃取剂中的高传递能力(萃取中的高传递能力),

[0290] 高化学稳定性,

[0291] 快速的动力学。

[0292] 举例来说,沉淀意味着通过添加化学试剂,从溶液中去除了稀土元素,形成了一种新的,不易溶的(固体)化合物。举例来说,通过草酸盐、氢氧化物、或其他化合物可以进行完全的沉淀。

[0293] 还可以使用氢氧化物沉淀和硫酸复盐。对于大规模操作,可以使用氨从硝酸盐或氯化物溶液中进行氢氧化物沉淀。通过向含有稀土元素的溶液中加入硫酸钠,可以沉淀硫酸复盐 $RE_2(SO_4)_3 \cdot nNa_2SO_4 \cdot nH_2O$ 。水性溶液中的三价稀土元素的沉淀反应根据以下化学方程式进行:

[0294] $REE^{3+} + 3H_2O \rightarrow REE(OH)_3 + 3H^+$

[0295] 以下呈现的实施例是非限制性的,在此使用是为了更好地举例说明本发明所披露

的方法。

[0296] 实施例 1

[0297] 含铝材料样品的制备

[0298] 可以对含铝材料(例如泥板岩)进行微细粉碎处理,以利于进行后续步骤。举例来说,微粉化处理可以使反应时间缩短数小时(约 2-3 小时)。为了去除大部分的铁,在粉碎步骤和煅烧步骤之间可以选择地进行室温浸提步骤。举例来说,该操作是使用盐酸 HCl (12M 或 32wt%) 进行的,而且泥板岩与酸的比例(重量 / 体积)为 1:5。根据实验条件(颗粒粒度、处理时间、搅拌系统)的不同,约 65%- 约 93% 的铁会随后被去除。但是,该浸提步骤也可以引入一定百分比的铝(0-5%)。泥板岩的制备的最后一步包括对经过预处理的泥板岩进行煅烧。该步骤的实现方式可以为:在高于 550°C 的煅烧温度下持续 1-2 小时。举例来说,在相同的时间内,热处理可能使所提取的铝的数量增加约 30%- 约 40%。换句话说,所提取的铝的数量翻了一番。在室温下进行浸提时,可在煅烧之前进行相分离,以回收酸并降低加热损耗。

[0299] 酸浸提

[0300] 酸浸提可包括使经过粉碎和煅烧的泥板岩与酸溶液(例如 HCl)在升高的温度下反应预定的时间。举例来说,泥板岩 / 酸的比例可以约为 1:10(重量 / 体积),HCl 的浓度可以约为 6M 或约为 18-20wt%,温度可以为约 100°C - 约 110°C,反应时间可以为约 30 分钟 - 约 7 小时。在这种条件下,除了杂质以外,可以提取约 90% 的铝和约 100% 的铁。作为选择,该浸提可在温度为约 150°C - 约 175°C,压力为约 350KPag- 约 500KPag 下进行约 4 小时 - 约 7 小时。

[0301] 在上述处理的后半阶段(例如最后的 2 或 3 小时),可通过闪蒸和冷凝来回收一部分过量的酸。提取过程一旦结束,可通过倾析或过滤使固体(金属成分很少的泥板岩)与液体分离,随后对其进行清洗。残留的浸出液和清洗水可以被完全蒸发。随后,相应的所得的残渣可用水进行多次逆流清洗,以降低其酸度,并减少在去除铁的过程中调节 pH 所需用到的碱(例如,NaOH、KOH、Ca(OH)₂、Mg(OH)₂ 等等)的数量。回收的酸在调整其滴定浓度之后可以重新利用,调整其滴定浓度的方法是通过添加气态 HCl 或者添加浓 HCl (12M)。反应后,该酸的滴定浓度可根据实验条件在约 4M- 约 6M 之间变化。至于固体,其占泥板岩初始质量的约 65%- 约 75%,其可以经过稳定化处理后再用作离子交换树脂或吸附剂。

[0302] 作为选择,可使 HCl 浸提在高压釜中于压力(为了提高反应温度)下进行。

[0303] 举例来说,在进行过上述酸浸提后,可在该阶段进行稀土元素的回收。

[0304] 铁的去 除

[0305] 本发明提出几个可供选择的方案来进行铁的去 除。举例来说,通过在特定的 pH 值下选择性地基本沉淀铁离子可以使铁去 除。作为选择,可以使用 W02008141423 中所描述的一些萃取剂。还可以结合这些萃取剂使用膜。

[0306] 举例来说,通过后面的粒子沉淀,在 pH 为至少 10 或 pH 为约 11.5- 约 12.5 的碱性介质中的离子沉淀,可以将铁去 除。pH 还可为约 3- 约 6,或约 3- 约 5,或约 3- 约 4。这一 步骤可以通过添加 NaOH,例如其浓度为 10M 时进行。同样还可使用如 KOH 之类的其它碱。随后,所需的就是通过过滤、倾析或离心分离来分离固体部分和液体部分,并用如 NaOH 溶液(例如浓度为 0.01M-0.02M 的 NaOH)之类的稀碱液对固体进行清洗。接着,用水逆流清洗

固体。液体部分含有铝和碱土金属。从而实现了铁和几乎全部的杂质(其它金属)的基本完全性的去除,形成不溶性的及清洗过的氢氧化物。可选地,可以通过中空纤维膜进行液-液提取的提纯步骤来回收铁。

[0307] 作为选择,可以使用萃取剂和中空纤维膜来使铁去除。各种能够基本上选择性地与铁离子络合超过与铝离子络合(或基本上选择性地与铝离子络合超过与铁离子络合)的萃取剂可以根据 Al/Fe 比用于该步骤中。举例来说,可以使用适合与铁离子络合的 HDEHP (或 DEHPA 二(2-乙基己基)膦酸)作为萃取剂进行萃取。浓度约为 1M 的 HDEHP 可以用于像庚烷或任何烃类溶剂这样的有机溶剂中。这种萃取可只需相对较短的接触时间(数分钟)。举例来说,可以采用数量级为 2 的 pH,水相与有机相的比例可以约为 1:1。据观察,在这样的条件下,可以萃取 86%-98% 的铁。在本实施例中,可知铁被捕集在有机相中。为了将铁回收到水相中,随后可以采用盐酸(2M 或 6M)和约为 1:0.5 的有机相/酸性相的比进行反向萃取。在这种情况下,所得水相中富含 Fe^{3+} 离子。

[0308] 举例来说,在进行上述铁的回收之后,在这个阶段可以进行稀土元素的回收。

[0309] 利用溶剂萃取法逆流技术、盐酸反萃取及随后与 MgO 溶液的接触,可因此将稀土元素以氢氧化物的形式沉淀,并随后在煅烧设备中将该产品转化为它们的相应的氧化物。

[0310] 铝的回收

[0311] 该步骤可采用各种方式进行。举例来说,在 pH 为约 7-约 9,或约 7.5-约 8.5,或约 8 时,将铝离子沉淀成 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 的形式(例如 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 的水合物形式)。作为选择,可利用 W02008141423 中所描述的萃取剂与该铝离子反应。

[0312] 上述采用沉淀或萃取技术步骤所获得的溶液相对清洁,其主要包含铝,例如铝的含量为约 90%-约 95%,或甚至高达约 90%-约 99.8% (在沉淀的情况下,不含有碱土金属)。后续的铝的回收,例如可以采用同样的中空纤维膜及萃取剂通过液-液提取来实现,该萃取剂适合至少基本上选择性地与铝络合超过与其它金属或残留物络合。举例来说,双(2,4,4-三甲基戊基)次膦酸(如以 Cyanex™272 的名称销售的产品)可以作为专门针对铝的萃取剂。举例来说,这种像庚烷这样的萃取剂在有机溶剂中的使用浓度可以约为 20%v/v。水相与有机相之间的比例可以为约 1:1-约 1:3。举例来说,萃取温度可以约为 40°C, pH 可以保持在约 2.5-约 3.5。据观察,该技术有可能萃取 70%-90% 以上的铝。当铝被捕获在有机相中后,可以采用反向萃取以 Al^{3+} 的形式对其进行回收。举例来说,可以在温度约为 40°C 的情况下使用盐酸(例如,以 6M 的浓度)进行反向萃取。在这种情况下,可以回收 90% 以上的铝。

[0313] 举例来说,在进行上述铝的回收之后,在这个阶段可以进行稀土元素的回收。

[0314] 随后,可通过添加如 NaOH 之类的碱将 Al^{3+} 转化为氢氧化铝(例如, $\text{Al}(\text{OH})_3$ 的水合式)。最后,举例来说,通过在约 800°C -1200°C 的温度下煅烧 $\text{Al}(\text{OH})_3$,可将 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 转化为氧化铝(氧化铝 Al_2O_3)。

[0315] 通过重结晶可进行进一步地纯化。

[0316] 稀土元素的回收

[0317] 随后可对稀土元素进行回收,举例来说,在这个阶段可通过前述的任何技术来进行稀土元素的回收。举例来说,该至少一种稀土元素包含在上述过程获得的残留溶液中。举例来说,该至少一种稀土元素可处于较低的浓度下,例如该至少一种稀土元素在该过程获

得的浸滤液或浸出液或溶液中的浓度小于约 50、约 25、15、10、5、4、3、2 或 1ppm。在用溶剂萃取之前,可在该过程的下一阶段对稀土元素进行浓缩。事实表明,通过内部浓缩回路,浓度可以得到显著增加(例如,100-1000 倍),从而提供一个对基本选择性地沉淀、提取和 / 或分离至少一种稀土元素更有效的条件。

[0318] 实施例 2

[0319] 作为原材料样本的粘土(泥板岩)来自于加拿大魁北克省的格兰德谷地(GrandeVallée)地区。

[0320] 这些结果代表着对约为 900kg 的每个样品进行的 80 次测试的平均值,通过使用如图 1 所示的方法来进行这些测试。

[0321] 新开采状态的粗粘土在经过研磨和分级后,其含有如下组分:

[0322] Al_2O_3 :15%-26%;

[0323] SiO_2 :45%-50%;

[0324] Fe_2O_3 :8%-9%;

[0325] MgO :1%-2%;

[0326] 稀土元素:0.04%-0.07%;

[0327] LOI:5%-10%。

[0328] 随后分两个阶段利用 18-32 重量%的 HCl 在 140-170°C 下浸提该材料。为了去除该粘土的酸浸成分, HCl 溶液的使用量为基于化学计量所需数量的 10-20% 的化学计量过量,在半连续操作(步骤 2)的第一浸出阶段,将粘土与必需量的或全部量的一定比例的盐酸进行 2.5 小时接触。去除剩余的酸之后,在相同的温度与压力下,将粘土再一次与最低 18 重量%的盐酸溶液接触约 1.5 小时。

[0329] 将浸出液过滤,并将固体用水进行洗涤并利用常规分析技术(见图 1 中步骤 3)对其进行分析。所得到的二氧化硅的纯度为 95.4%,且不含任何氯化物和 HCl。

[0330] 浸提以及二氧化硅去除之后,各种金属氯化物的浓度为:

[0331] $AlCl_3$:15-20%;

[0332] $FeCl_2$:4-6%;

[0333] $FeCl_3$:0.5-2.0%;

[0334] $MgCl_2$:0.5-2.0%;

[0335] 游离 HCl:5-50g/l。

[0336] 随后在两个阶段中使用约 90%-约 98% 纯的干态气相氯化氢,使得废酸结晶形成六水合氯化铝,其中,在六水合氯化铝中少于 25ppm 的铁。溶液(水相)中 HCl 的浓度为约 25%-约 32%。然后将所回收的结晶物质(最小纯度为 99.8% 的 $AlCl_3$ 的水合物形式)在温度为 930°C 或 1250°C 下进行煅烧,从而获得氧化铝的 α -部分。

[0337] 煅烧阶段释放的气相中的 HCl 浓度为重量计的约 21%-约 32%,并该 HCl 被用于 $AlCl_3$ 和 $MgCl_2$ 的结晶。过量的盐酸在浸提步骤所需的目标浓度下被吸收。

[0338] 考虑到纯的赤铁矿(Fe_2O_3)的提取,随后可将氯化铁(三价铁形式,浓度为约 90%-约 95%)送入水热过程。该过程可以使用 W02009/153321 中所描述的低温水解并利用来自煅烧、热水解和浸提阶段的全部热回收来完成。

[0339] 在步骤 10 (图 1 和图 2 两者所示方法)之前,结果表明,可以回收原材料中以重量

计的约 90%- 约 98% 的元素 (Al、Fe、Mg 和诸如 Sc、Ga、Y、Ce 之类的稀土元素)。可以预计, 本发明公开的从含铝材料中回收稀土元素的方法可以有效回收大约 90% 的稀土元素。因此, 就图 1 和图 2 中所提供的方法实施例来说, 可以预计, 从含铝材料中回收至少一种稀土元素的总体回收率将达约 80%- 约 90%。

[0340] 在结晶至水解器中的预富集之后, 可从该水解器中的母液中提取稀土元素, 其中该母液中已经去除了二氧化硅、铝、铁以及大部分的水。氯化物形式的稀土元素 (RECl) 被极大地富集并准备进行提取。结果表明, 在单程通过水解器本身后 (不经过任何富集回路), 稀土元素已被富集至平均系数为 5-10。水解器内 (单程) 获得的富集系数如下:

[0341] Ce:>6

[0342] La:>9

[0343] Nd:>7

[0344] Y:>9

[0345] 本领域技术人员从而会更清晰地认识到, 当进行浓缩回路时, 该富集将会被进一步极大地提高。

[0346] 利用干燥的高浓度的盐酸喷射剩余的氯化镁, 并将该氯化镁煅烧成 MgO, 同时回收处于共沸点的酸。

[0347] 随后, 将含有其它不可水解成分的混合氧化物在 700-800°C 的温度下进行热水解反应, 且所回收的酸 (15-20.2%wt.), 举例来说, 可重新进入浸提系统。

[0348] 所获得的总体回收率

[0349] Al₂O₃:93-95% 回收;

[0350] Fe₂O₃:98-99.5% 回收;

[0351] 稀土元素: 至少 95% 回收 (混合物);

[0352] MgO:96-98% 回收;

[0353] 废弃材料: 最大值为 0-5%;

[0354] HCl 的总体回收率: 最小值为 99.75%;

[0355] 作为浸提进料的 HCl 的强度: 15-32%;

[0356] 赤泥产品: 无

[0357] 实施例 3

[0358] 在浸提阶段之前, 根据实施例 2 对相似的进料 (铝土矿而不是粘土) 进行处理, 结果显示, 在实施例 2 所设定的条件下, 该相似的进料是容易浸提的。该实施例中铁的提取百分比为 100%, 铝的提取百分比超过 95%。结果显示该方法是经济可行的, 且不会产生有害副产品 (赤泥)。据观察, 稀土元素的回收率 (作为混合物的回收率) 为约 90%- 约 95% (相比原材料, 以重量计)。测试的样品中有 Al₂O₃ (多达 51%)、Fe₂O₃ (多达 27%) 和 MgO (多达 1.5%) 等各种浓度。

[0359] 本发明披露的方法相比已知方法具有多个重要的优点和区别。

[0360] 本发明披露的方法提供了充分连续且经济可行的解决方案, 其可成功地从各种类型的矿物中提取氧化铝, 同时还可得到包括高度富集的稀土元素在内的具有高附加值的超纯副产品。本发明所描述的工艺可得到一个革新数量的总酸回收率, 以及超高浓度的回收的酸。当将其和与半连续浸提方法相结合的实际生产工艺相结合时, 更容易得到非常高的

提取率,并提供一种氯化铝结晶的特殊方法,以及,可使得如稀土元素之类的其它增值元素的富集。

[0361] 具体通过所用设备(例如,立式辊磨机)的类型及其特定的操作,原材料研磨、干燥和分级(classifying)可以适用于各种类型的矿物硬度(例如,炉渣)、各种类型的湿度(多达 30%)以及引入的粒径。在浸提阶段,该确定的粒径有利于矿物与酸之间的最佳接触,并利于更快的反应动力学。所使用的粒径大幅度降低了磨损问题,以及在和盐酸接触时,允许使用简化的冶金术/方案。

[0362] 本发明披露的方法进一步的优点是相结合的高温与高的引入的盐酸浓度。与系统地使用游离 HCl 驱动力的半连续操作工艺相结合,在少于约 40% 的基本间歇工艺的基准时间内,铁和铝的提取率的确可分别达 100% 和 98%。HCl 浓度比共沸点处的浓度更高,其所带来的另一优点是生产能力的增加。再一次地说明, HCl 浓度比共沸点处 HCl 的浓度更高以及半连续操作方法均表现出技术上的实质性的进步。

[0363] 浸出阶段逆流洗涤之后,用于分离母液与二氧化硅的该项技术的另一优点是带式过滤器可提供预期纯度超过 98% 的超纯二氧化硅。

[0364] $AlCl_3$ 转化成 $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ 的结晶可产生只带有百万分之几的铁和其他杂质的纯的六水氯化铝,其中该结晶过程使用干燥的、净化的和高度浓缩的气态 HCl 作为喷射剂。可需要最低数量的阶段使合适的晶体生长。

[0365] 与可产生非常高浓度的气体的 $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ 转化成 Al_2O_3 的煅烧过程的直接互连,可对结晶器内的 HCl 浓度作连续的精确调整,从而对晶体生长和结晶过程进行适当地控制。

[0366] 申请人已经披露了利用总盐酸回收的全部整体且连续的方法,用于提取氧化铝以及那些来自含铝的各种材料(粘土、铝土矿、炉渣、赤泥等)中的诸如稀土元素之类的其它增值产品。事实上,该方法可生产纯的氧化铝和其它纯化的副产品,例如纯的二氧化硅、纯的赤铁矿、纯的其它矿物(例如:氧化镁)和稀土元素。此外,在酸浸提步骤之前,该方法不需要热预处理。该酸浸提可利用半连续技术,在高压和高温条件下以及非常高的再生盐酸浓度下进行。

[0367] 高温煅烧阶段的优点在于,除了能控制所需的氧化铝的 α -形式外,还能有效地使水相中的盐酸浓度(>38%)高于共沸点时 HCl 的浓度,因此可将较高浓度的 HCl 带入浸提阶段。在煅烧阶段,盐酸网路可以与两个(2)结晶系统连通,通过压力调节,多余的盐酸可在最大可能的水相浓度下被吸收。将六水合物引入进料中所带来的优点是:可连续地在酸的浓度高于其共沸点浓度的情况下对其进行回收。该方法的 HCl 平衡、三(3)共用部分和共沸点以上浓度的双重使用是技术上的实质性的进步。

[0368] 另一优点是将化学品(氯化铁)转化为氧化铁的过程及盐酸回收单元的使用,在此过程中,来自任何煅烧部分、热水解和浸提部分的所有过量的热负荷被回收用来预浓缩金属氯化物母液,因此在非常低的温度下,可使得氯化铁水解并得到很纯的赤铁矿形式,并使酸在相同的浓度下而非在其共沸点时再生。

[0369] 氯化铁水解步骤中的同时,另一个主要优点是具有在水解反应器中富集很高浓度的氯化物形式的稀土元素的可能性。该优点是本发明方法从应用平缓的浓度比的各种步骤中所受益得到的。因此,在这个阶段,具有二氧化硅、铝、铁,且具有处于平衡状态的接近饱

和的溶液(大量的水被蒸发,且不存在游离盐酸),这可使百万分之几的稀土元素进入进料中,以使它们在水解过程中以高百分比被直接富集。当稀土元素的特定氧化物处于百分比水平时,可利用已知技术来对其进行纯化。此时优点是加倍的:使用整体处理阶段对高水平地进行稀土元素富集,最重要的是,该方法可防止浸提步骤后的废酸主流(非常稀的)污染氯化铝主流、从而影响 Al_2O_3 的产量的风险。该技术另一重要的进步是:除了完全集成之外,对各成分的选择性去除可将稀土元素的浓度达到相对较高的浓度(百分比)。

[0370] 该方法另一优点是:通过氧化铝煅烧步骤或氧化镁直接煅烧步骤的喷射,再一次选择性地 $MgCl_2$ 的结晶,其中上述两种情况均可产生气相或水相这两种形式的高度浓缩的酸。根据氯化铝具体的结晶,煅烧炉和很高浓度的HCl的直接互联,可对以目标氧化镁的量为基础的结晶器进行连续地精确调整。在引入化学方法处理进料的基础上,该处理步骤(MgO 或其它增值金属氧化物的生产)是必需的,在这个附加步骤之后,对稀土元素进行提取;在此优点是额外的浓化效应的应用。

[0371] 该水解可对任何剩余的氯化物进行最终转化,并可生产作为肥料(在粘土作为原材料的情况下)的精炼的氧化物,并使用封闭回路中的用于浸提步骤的处于其共沸点的回收盐酸来处理大量的洗涤用水。该最后一步的优点是与以下所述相关,就酸回收来说,该步可完全闭合处理回路,并如前所述,在处理任何类型的原料时,保证不会产生有害于环境的残留物。

[0372] 该技术的主要贡献是:本发明所提出的完全集成的方法可真正地在其中以一种经济的方式来处理铝土矿,而同时不产生任何赤泥或有害残留物。本发明方法除了适用于其它天然原材料(任何合适的含铝材料或铝矿)之外,本发明技术上的主要优点还体现于以下方面:使得盐酸总体回收、整体上的浓度高于其共沸点时浓度(20%-38%)、增值副产品的选择性提取、以及符合环保要求(同时保持高度竞争力的转化成本)。

[0373] 由此表明,本发明提供了一种用于纯氧化铝制备的完全集成的方法,该方法,在生产高纯和高品质的产品(矿物)以及在回收稀土元素时,使用盐酸处理方法。

[0374] 本领域技术人员将因此认识到可使本发明披露的方法与各种不同处理方法相结合,从而用来处理含铝材料。事实上,在各种不同的处理方法也可以适用于本发明的工艺中的含铝材料,包括至少一种稀土元素的回收。

[0375] 对于参照特定的实施例作出的特别的描述,应当理解的是,本领域技术人员会对其进行各种众多修改。相应的,上述描述和附图应视为具体的实施例,而不是处于限制的含义。

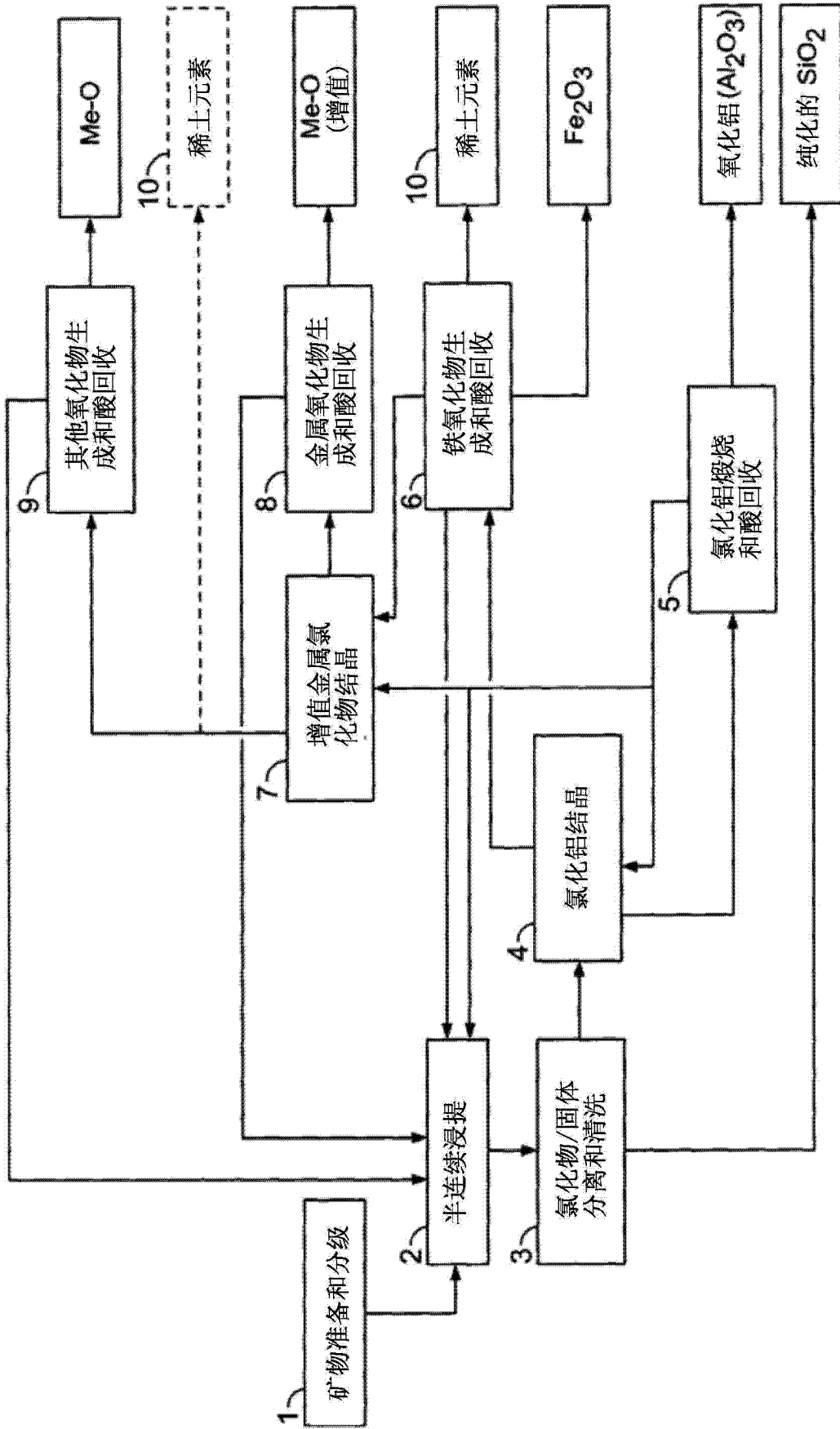


图 1

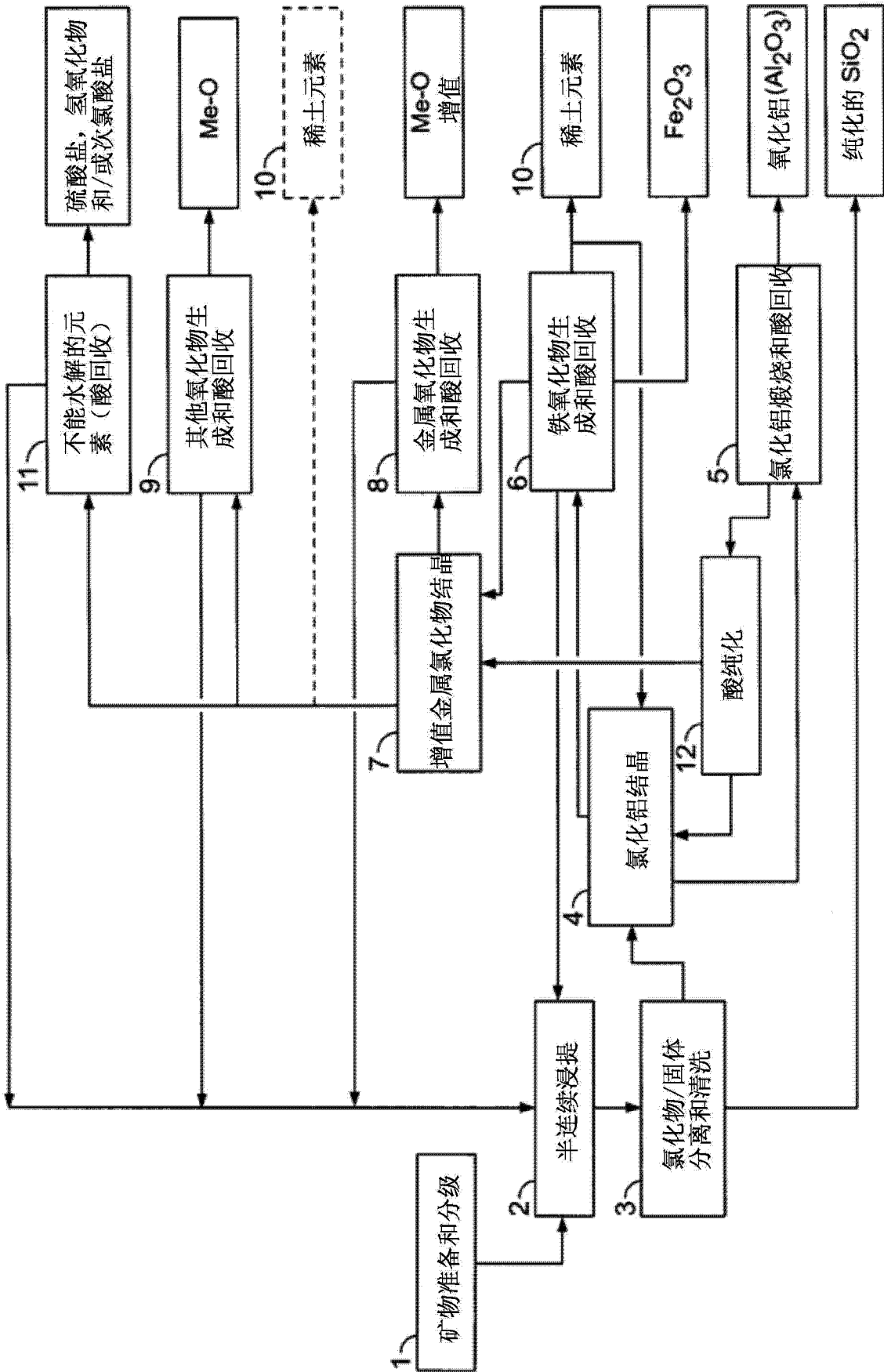


图 2

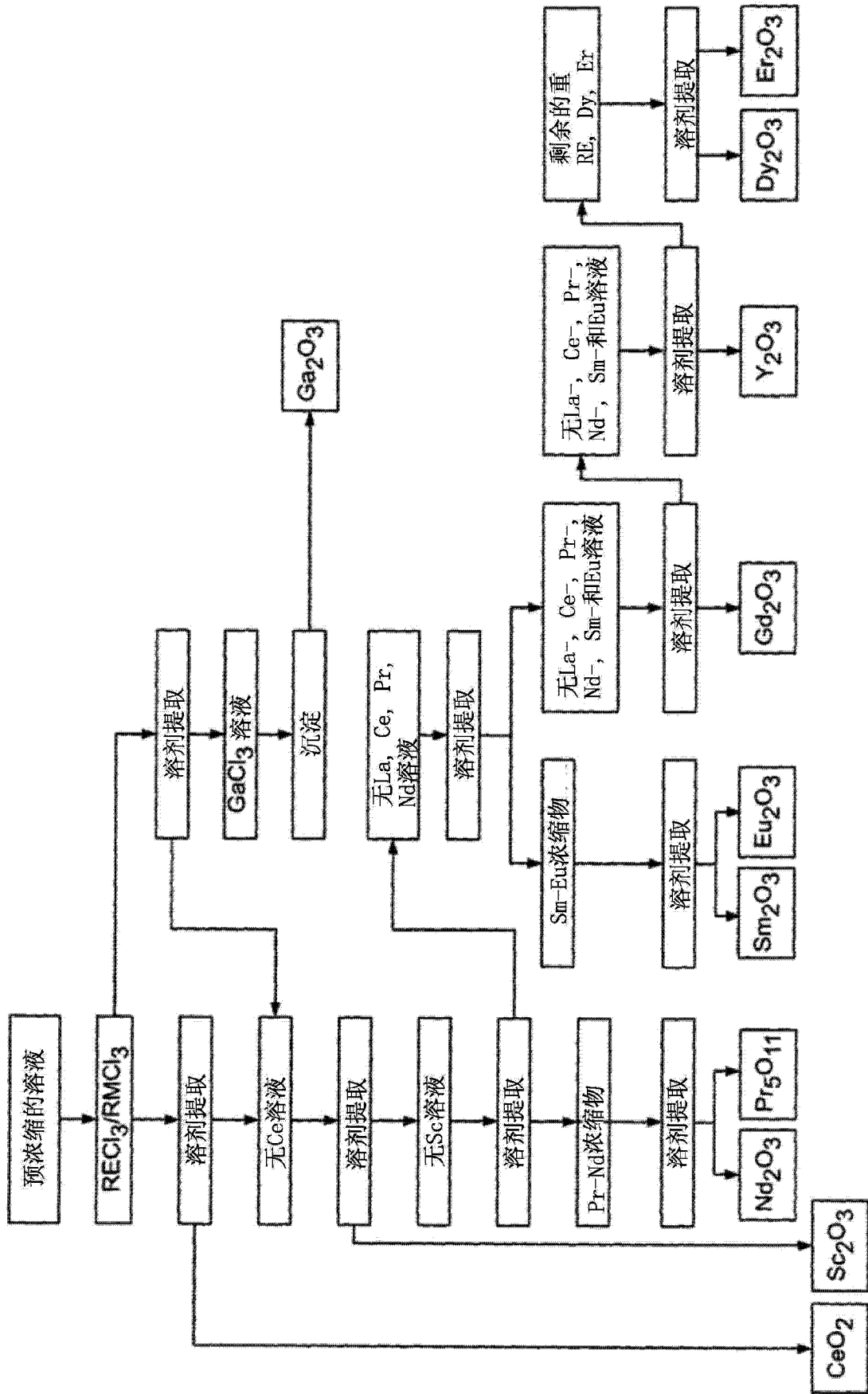


图 3

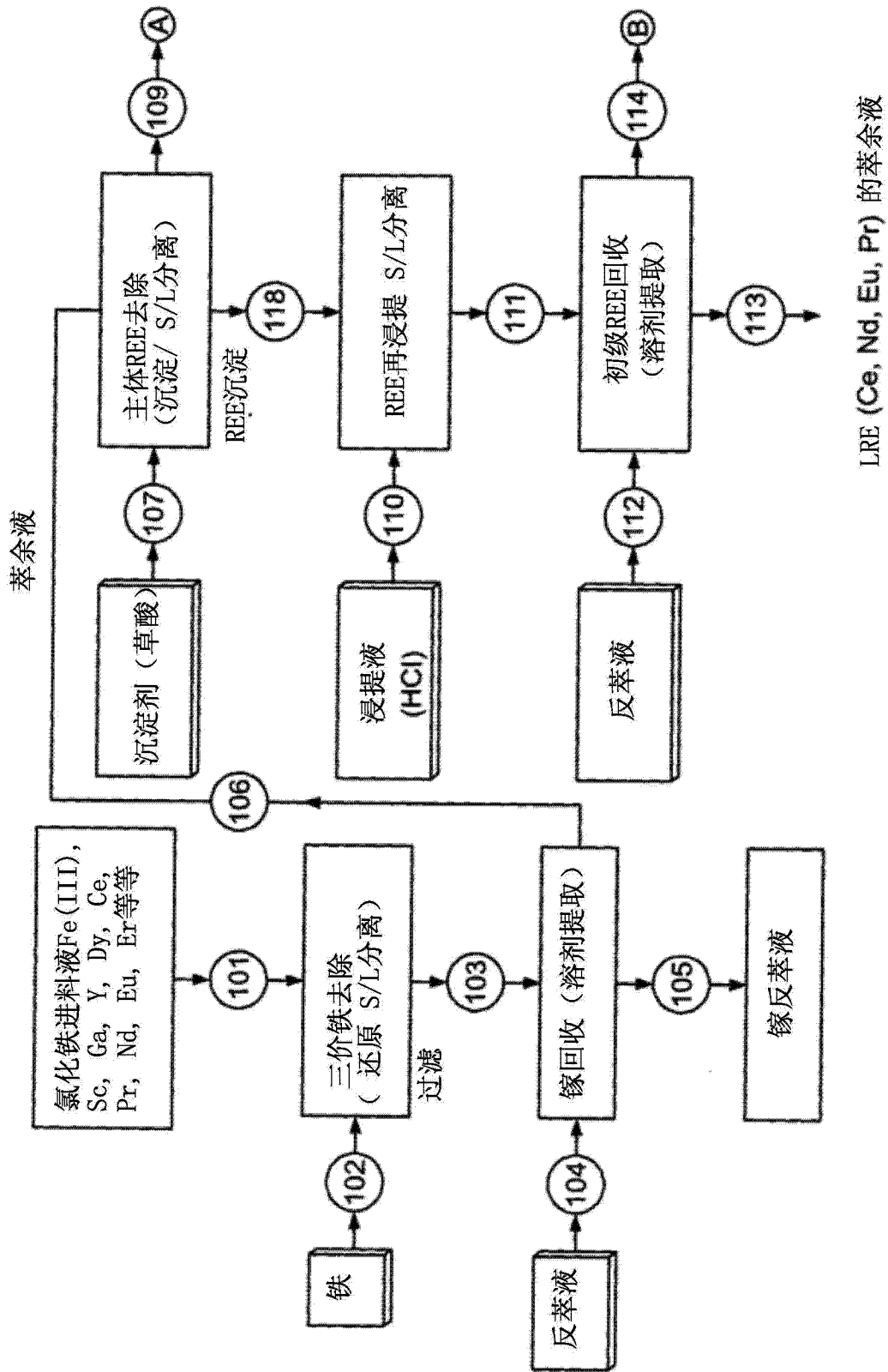


图 4A

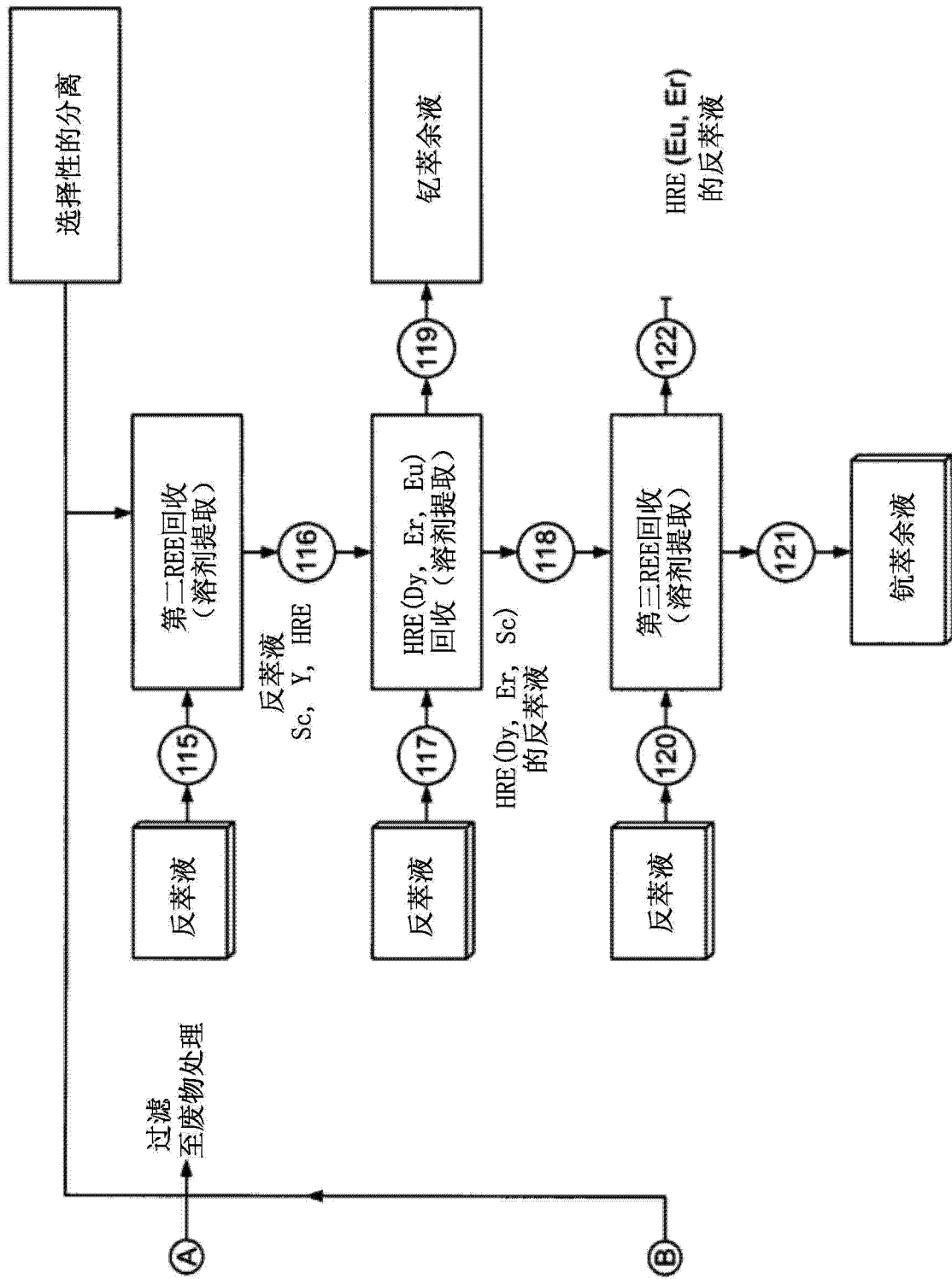


图 4B