



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201439331 A

(43)公開日：中華民國 103 (2014) 年 10 月 16 日

(21)申請案號：103100855

(22)申請日：中華民國 103 (2014) 年 01 月 09 日

(51)Int. Cl.：

C22B59/00 (2006.01)

C02F9/08 (2006.01)

C02F1/26 (2006.01)

C02F1/42 (2006.01)

C02F1/52 (2006.01)

C02F1/58 (2006.01)

C02F1/04 (2006.01)

C02F103/16 (2006.01)

C02F101/20 (2006.01)

(30)優先權：2013/01/10 美國

61/750,867

(71)申請人：博隆能源股份有限公司 (美國) BLOOM ENERGY CORPORATION (US)

美國

(72)發明人：哈特利 克里斯多夫 傑佛瑞 HARTLEY, CHRITOPHER JEFFREY (GB)；海森

偉恩 威尼克 HAZEN, WAYNE WERNEKE (US)；玻曼 大衛 羅斯

BAUGHMAN, DAVID ROSS (US)；貝瑪曼斯 克利斯塔 瑪利亞 安潔利娜

BEMELMANS, CHRISTEL MARIA ANGELINA (BE)；貝里茲 派佛 費德洛維

奇 BELITS, PAVEL FEDEROVICH (US)；蘭克 提摩西 詹姆士 LANYK,

TIMOTHY JAMES (US)；波特 布魯克 佛斯特 PORTER, BROOK FOREST

(CA)；廖倫志 LIAO, LUNZHI (CA)；麥克里斯特 賈斯汀 MCALLISTER, JUSTIN

(US)；楊尚祐 YANG, MICHAEL SHANG YU (TW)

(74)代理人：陳長文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：51 項 圖式數：5 共 37 頁

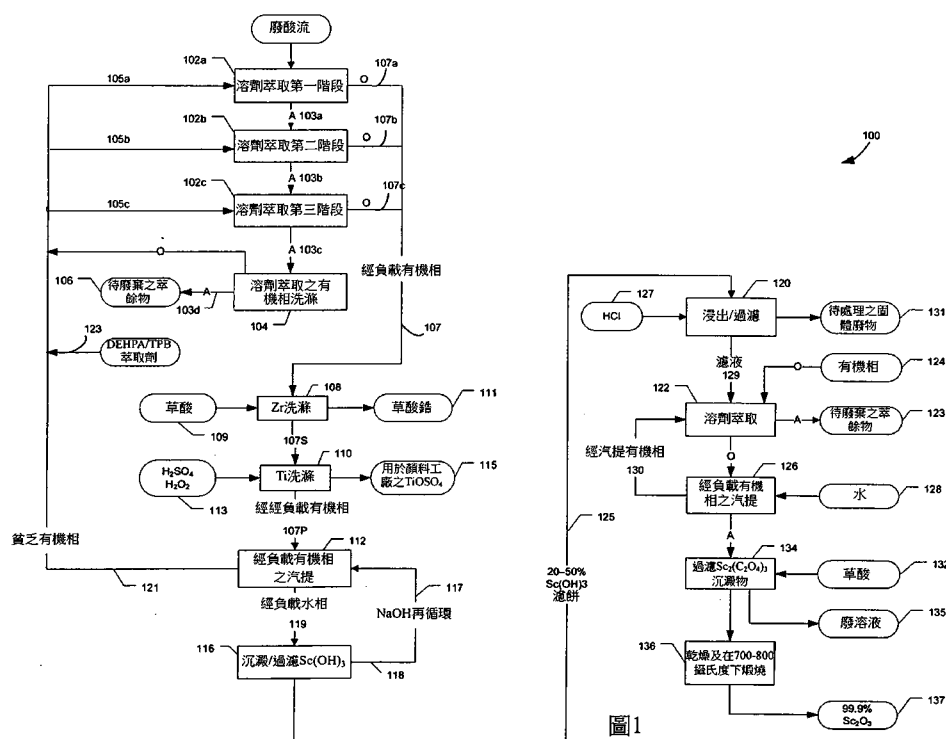
(54)名稱

自鈦殘餘物流回收鈦的方法

METHODS OF RECOVERING SCANDIUM FROM TITANIUM RESIDUE STREAMS

(57)摘要

本發明係關於一種自含鈦進料溶液選擇性移除鈦之方法，其包括：在利用交叉流萃取(其中該溶劑負載來自該進料溶液之至少一部分鈦)及/或離子交換之複數個階段中，使該含鈦進料溶液與溶劑流接觸，及使該經負載溶劑與殘留的含鈦進料溶液分離。



102a：第一階段

102b：第二階段

102c：第三階段

103a: 含鈇進料溶液

103b：含鈇進料溶液

103c：含鈇進料溶液

103d：萃餘物

104：萃取步驟

105a：有機相

105b：有機相

105c：有機相

106：廢棄萃餘物

107：經負載有機相

107a: 有機相

107b：有機相

107c：有機相

107P：經負載有機相

107S：經負載有機相

108：鋳洗滌步驟

109：草酸

110：鈦洗滌

111：雜質

112：經負載有機相之
汽提

113：硫酸及過氧化氫

115：雜質

116：沉澱/過濾 Sc
(OH)₃

117：汽提溶液

118：步驟

119：水溶液

120：浸出/過濾

121：貧乏有機液體

122：溶劑萃取

123：萃取劑

124：有機相

125 : Sc(OH)₃ 濾餅

126：經負載有機相之
汽提

127：浸出酸

128：水

129：流出過濾物溶液

131：廢酸流

132：草酸

134：過濾沉澱物

135：廢溶液

136：乾燥/煅燒

137：終端產物



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201439331 A

(43)公開日：中華民國 103 (2014) 年 10 月 16 日

(21)申請案號：103100855

(22)申請日：中華民國 103 (2014) 年 01 月 09 日

(51)Int. Cl.：

C22B59/00 (2006.01)

C02F9/08 (2006.01)

C02F1/26 (2006.01)

C02F1/42 (2006.01)

C02F1/52 (2006.01)

C02F1/58 (2006.01)

C02F1/04 (2006.01)

C02F103/16 (2006.01)

C02F101/20 (2006.01)

(30)優先權：2013/01/10 美國

61/750,867

(71)申請人：博隆能源股份有限公司 (美國) BLOOM ENERGY CORPORATION (US)

美國

(72)發明人：哈特利 克里斯多夫 傑佛瑞 HARTLEY, CHRITOPHER JEFFREY (GB)；海森

偉恩 威尼克 HAZEN, WAYNE WERNEKE (US)；玻曼 大衛 羅斯

BAUGHMAN, DAVID ROSS (US)；貝瑪曼斯 克利斯塔 瑪利亞 安潔利娜

BEMELMANS, CHRISTEL MARIA ANGELINA (BE)；貝里茲 派佛 費德洛維

奇 BELITS, PAVEL FEDEROVICH (US)；蘭克 提摩西 詹姆士 LANYK,

TIMOTHY JAMES (US)；波特 布魯克 佛斯特 PORTER, BROOK FOREST

(CA)；廖倫志 LIAO, LUNZHI (CA)；麥克里斯特 賈斯汀 MCALLISTER, JUSTIN

(US)；楊尚祐 YANG, MICHAEL SHANG YU (TW)

(74)代理人：陳長文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：51 項 圖式數：5 共 37 頁

(54)名稱

自鈦殘餘物流回收鈦的方法

METHODS OF RECOVERING SCANDIUM FROM TITANIUM RESIDUE STREAMS

(57)摘要

本發明係關於一種自含鈦進料溶液選擇性移除鈦之方法，其包括：在利用交叉流萃取(其中該溶劑負載來自該進料溶液之至少一部分鈦)及/或離子交換之複數個階段中，使該含鈦進料溶液與溶劑流接觸，及使該經負載溶劑與殘留的含鈦進料溶液分離。

發明摘要

C22B59/00(2006.01)
 C02F9/08(2006.01)
 C02F1/26(2006.01)
 C02F1/42(2006.01)
 C02F1/52(2006.01)
 C02F1/58(2006.01)
 C02F1/04(2006.01)
 C02F103/16(2006.01)
 C02F101/20(2006.01)

※ 申請案號：103/00855

※ 申請日：103.1.9

※IPC 分類：B01D

【發明名稱】

自鈦殘餘物流回收鈦的方法

METHODS OF RECOVERING SCANDIUM FROM TITANIUM
 RESIDUE STREAMS

○ 【中文】

本發明係關於一種自含鈦進料溶液選擇性移除鈦之方法，其包括：在利用交叉流萃取(其中該溶劑負載來自該進料溶液之至少一部分鈦)及/或離子交換之複數個階段中，使該含鈦進料溶液與溶劑流接觸，及使該經負載溶劑與殘留的含鈦進料溶液分離。

【英文】

○ A method for selectively removing scandium from a scandium-containing feed solution includes contacting the scandium-containing feed solution with a solvent stream in plural stages using cross current extraction, in which the solvent is loaded with at least a portion of the scandium from the feed solution, and/or ion exchange, and separating the loaded solvent from remaining scandium-containing feed solution.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第(1)圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

102a	第一階段
102b	第二階段
102c	第三階段
103a	含鈦進料溶液
103b	含鈦進料溶液
103c	含鈦進料溶液
103d	萃餘物
104	萃取步驟
105a	有機相
105b	有機相
105c	有機相
106	廢棄萃餘物
107	經負載有機相
107a	有機相
107b	有機相
107c	有機相
107S	經負載有機相
107P	經負載有機相
108	銼洗滌步驟
109	草酸
110	鈦洗滌
111	雜質
112	經負載有機相之汽提

113	硫酸及過氧化氫
115	雜質
116	沉澱/過濾 $\text{Sc}(\text{OH})_3$
117	汽提溶液
118	步驟
119	水溶液
120	浸出/過濾
121	貧乏有機液體
122	溶劑萃取
123	萃取劑
124	有機相
125	$\text{Sc}(\text{OH})_3$ 濾餅
126	經負載有機相之汽提
127	浸出酸
128	水
129	流出過濾物溶液
131	廢酸流
132	草酸
134	過濾沉澱物
135	廢溶液
136	乾燥/煅燒
137	終端產物

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】

自鈦殘餘物流回收鈦的方法

METHODS OF RECOVERING SCANDIUM FROM TITANIUM
RESIDUE STREAMS

【相關申請案】

本專利申請案主張2013年1月10日申請之標題為「Methods of Recovering Scandium from Titanium Residue Streams」的美國臨時專利申請案號61/750,867之優先權益，其全部內容係藉由引用之方式併入本文中。

【技術領域】

本發明大體上係關於自可萃取冶金廢物選擇性回收鈦，及更特定言之自由鈦加工產生之廢酸流萃取並回收鈦。

【先前技術】

由於採礦及可利用性的限制，當前僅可產生少量鈦。儘管該元素出現在許多礦石中，但其僅以痕量形式存在；不存在已知的包含高鈦含量之礦物質的可容易萃取沉積物。目前，僅位於俄羅斯、烏克蘭及中國的少數礦藏可產生鈦，及其各以自萃取其他元素而來之副產物形式獲得及以氧化鈦形式銷售。

特定言之，鈦已經在經鈦穩定之氧化鋯用作固體氧化物燃料電池中之高效電解質中獲得重要性。鈦之應用亦包括氧化鈦(Sc_2O_3)於製造高強度放電燈，及用於少數航空航太工業組件之鈦-鋁合金、棒球棒及自行車架。隨著鈦之商業用途不斷擴大，需要開發改進方法以自可容易獲得之物源選擇性回收鈦。

【發明內容】

一種自含鈦進料溶液選擇性移除鈦之實施例方法包括：使鈦離子自水相轉移至有機相，其中產生經負載有機相；利用酸性溶液洗滌該經負載有機相；使鈦離子自該經負載有機相汽提至水相中，其中產生經負載水相；及藉由將該經負載水相提供至離子交換裝置而使鈦離子自該經負載水相分離。

另一種自含鈦進料溶液選擇性移除鈦之實施例方法包括：於利用交叉流萃取之複數個階段中，使該含鈦進料溶液與溶劑流接觸，其中該溶劑負載來自該含鈦進料溶液之至少一部分鈦；及使該經負載溶劑與殘留的含鈦進料溶液分離。

一種自含鈦及含鈦酸溶液流產生含鈦產物之實施例方法包括產生至少2.0 kg/h(較佳2.0–2.9 kg/h，諸如2.8 kg/h)的包括至少99重量% Sc_2O_3 /125,000 L/h酸溶液流之產物。

另一種自含鈦進料溶液選擇性移除鈦之實施例方法包括：使該含鈦進料溶液與至少一種離子交換樹脂接觸，其中該至少一種離子交換樹脂負載來自該含鈦進料溶液之至少一部分鈦；對該至少一種離子交換樹脂提供洗脫液，其中鈦被卸載至洗脫物流中；及使該洗脫物流中之卸載的鈦轉化成固體氧化鈦產物。

【圖式簡單說明】

文中併入及構成本說明書之部分的附圖說明本發明之示例性態樣。結合上文給出之綜述及下文給出之詳細描述，該等圖式用於闡釋本發明之特徵。

圖1為說明根據一個實施例自鈦加工廢酸流回收氧化鈦之方法中的步驟概述的處理流程圖。

圖2為說明根據另一實施例自鈦加工廢酸流回收氧化鈦之方法中的步驟概述的處理流程圖。

圖3為說明根據另一實施例自鈦加工廢酸流回收氧化鈦之方法中的步驟概述的處理流程圖。

圖4為以濃度作為時間之函數之形式顯示連續之三個實例離子交換柱之鈦負載曲線的圖。

圖5為以濃度作為時間之函數之形式顯示圖4中所用之實例離子交換柱之鈦、鈦及鐵(III)離子洗脫曲線的圖。

【實施方式】

如文中所用，離子或化合物之選擇性移除一般係指促進該離子或化合物自溶液移除的方法。如文中所用，鈦之選擇性移除一般係指促進鈦(III)離子(Sc^{3+})或含鈦化合物自溶液移除的方法。

如文中所用，溶劑萃取係指基於物質在每種相中之相對溶解度從一種液相(例如水溶液)萃取該物質進入一種不同的液相(例如有機溶劑)中。

如文中所用，鈦加工係指萃取或精製鈦產物，諸如二氧化鈦(TiO_2)(例如，藉由硫酸鹽處理或氯化物處理)、海綿鈦及/或來自含鈦礦石之用於商業用途的其他鈦產物。例如，通常利用硫酸鹽方法從鈦精礦萃取二氧化鈦，此產生包含稀硫酸之廢物流。另一實例為利用氯化物方法從金紅石或白鈦石萃取二氧化鈦，此產生包含氫氯酸之廢物流。在一個實施例中，來自二氧化鈦加工之廢物流(例如液體)可為包含約15–20 mg/L鈦及其他雜質(諸如鋯(Zr)、鈦(Ti)、鐵(Fe)及二氧化矽(SiO_2))之水解溶液(即溶液中含有溶解的離子)。在一個較佳實施例中，鈦係可自來自二氧化鈦加工之流出廢液直接萃取。文中所述之實施例可同樣應用於與來自鈦加工之廢液類似的人工製備的廢物流，及其他鹽溶液。

氧化鈦(及更特定言之氧化鈦(III))在文中描述為各實施例方法之終端產物。然而，氧化鈦(III)僅作為一個實例給出，及文中所述之方

法可用於產生其他有用的產物，包括但不限於非化學計量之氧化釷、氯化釷(III) (ScCl_3)、氫氧化釷(III) (Sc(OH)_3)及草酸釷(III) ($\text{Sc}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$)。該等產物在文中統稱為「釷化合物終端產物」。

提供用於例如自鈦加工廢物流以氧化釷之形式選擇性回收釷(例如釷化合物終端產物)的方法。各種實施例之步驟可包括：溶劑萃取(例如交叉流溶劑萃取)以使至少一個階段(例如複數個階段)之有機相負載來自溶液之釷離子(例如， Sc^{3+})；從該有機相汽提釷離子；氫氧化釷(例如， Sc(OH)_3)之沉澱及過濾；從該濾餅浸出釷離子；使草酸釷產物自濾液沉澱；及煅燒並乾燥包含氧化釷(例如， Sc_2O_3)之產物。根據較佳實施例，副產物可經再循環回收以用於該處理之不同的步驟中，或可重新轉化成初始反應物以用於該處理之不同的步驟中。

一種根據一個實施例自廢酸流選擇性回收釷之方法係闡明於圖1中。在方法100中，可在複數個階段交叉流溶劑萃取處理中，自藉由硫酸鹽方法之二氧化鈦(例如， TiO_2)精製期間產生的廢液移除釷。

在各種實施例中，藉由將含釷流及溶劑流進料萃取單元而進行交叉流溶劑萃取。在較佳實施例中，該含釷流可為水相，即包含釷離子之廢酸液體流，及該溶劑流可為有機相。

在一個較佳實施例中，可以利用交叉流陣列之多階段處理形式進行交叉流溶劑萃取。多階段交叉流陣列可包含連續之多個萃取單元，例如2至6個，諸如3個萃取單元。在一個實施例中，呈陣列之該等萃取單元可為混合槽或沉降器或混合器-沉降器單元。在另一實施例中，萃取單元可為在同一單元中混合及分離之離心萃取器。在另一實施例中，該等萃取單元可為分液漏斗。

在步驟102a-102c中，可使包含呈溶液形式之許多物質(包括釷)的廢酸流101與萃取劑及有機液體以1:2至1:10(諸如1:5)之有機相與水相(O:A)之比接觸及混合。該有機液體可為例如高閃點煤油(例如，實

驗室級別煤油)或具有類似性質之另一有機液體(例如，己烷)。在一個較佳實施例中，萃取劑亦與廢酸流及有機相混合。該萃取劑可為眾多可購得試劑中之一者。該等萃取劑之實例可包括但不限於雙(2-乙基己基)磷酸氫酯(DEHPA) (CAS號4971-47-5)及磷酸三丁酯(TBP) (CAS號126-73-8)。

萃取劑會與水相中之一部分鈳離子反應以形成在有機相中比在水相中更可溶的Sc-萃取劑錯合物。在一個較佳的多階段交叉流處理中，將來自步驟102a-102c中之一個萃取單元之水性萃餘物103a,103b進料下一萃取單元中作為水性進料，而將多個交叉流之貧乏(即新鮮或卸載的)有機相105a-105c提供至萃取單元以接觸該水性進料，而不將經負載有機相進料至下一萃取單元。如此，將貧乏有機相提供至各單元，而水相在交叉流萃取處理中連續地從一個單元流至下一單元。各連續的萃取階段將水相中之一部分殘留的鈳離子轉移至有機相107a-107c中。在一個較佳實施例中，溶劑萃取可包括3個交叉流萃取階段，步驟102a-102c。然而，其他實施例可包括多於三個的階段，或可包括少於三個的階段。相比之下，在逆流萃取處理中，該經負載有機相係以單元之間之水相流動的相反方向連續地從一個萃取單元提供至下一單元。

如此，在一個實施例中，使該含鈳進料溶液101在第一階段102a中與貧乏第一溶劑流105a接觸。該第一溶劑流105a負載來自該進料溶液之至少一部分鈳。該經負載第一溶劑107a係與來自該第一階段102a之殘留的含鈳進料溶液103a分離。

在第一階段之後的第二階段102b中，使來自該第一階段102a之殘留的含鈳進料溶液103a與貧乏第二溶劑流105b接觸。該第二溶劑流105b負載來自該第一階段102a之殘留的含鈳進料溶液103a的至少一部分鈳。該經負載第二溶劑107b係與來自該第二階段102b之殘留的含鈳

進料溶液103b分離。

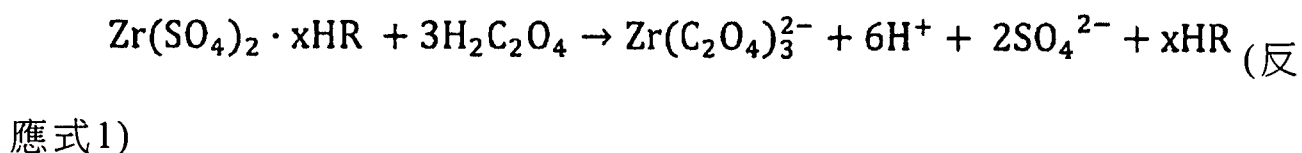
接著，在第三階段102c中，使來自該第二階段102b之殘留的含鈦進料溶液103b與貧乏第三溶劑流105c接觸。該第三溶劑流105c負載來自該第二階段102b之殘留的含鈦進料溶液103b的至少一部分鈦。該經負載第三溶劑107c係與來自該第三階段102c之殘留的含鈦進料溶液103c分離。

此實施例可包括多於三個的上述階段。此實施例中之第一、第二及第三階段102a-102c可在連續相連以形成交叉流陣列之第一、第二及第三萃取單元中各自進行。

在步驟102a-102c末，可利用例如雙重介質過濾器或聚結器洗滌廢水溶液103c以回收任何有機相，此經由萃取(步驟104)進行。例如，可將該水性萃餘物收集至廢物儲料槽中，步驟106。可再循環任何回收的有機相，從而其可用於步驟105a-105c。

隨後，在一系列洗滌步驟中純化來自步驟102a-102c之累積的經負載有機相107。亦可利用交叉流處理進行該等洗滌步驟。

在一個實例實施例中，可將該經負載有機相107提供至銦洗滌處理(步驟108)。一種用於移除Zr雜質之實例洗滌劑可為(但不限於)草酸($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$)109，例如，約0.3-1.5 M，較佳約1.1 M $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ，以移除呈草酸銦(IV)化合物($\text{Zr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{2-}$)之形式的Zr。利用草酸之Zr洗滌可根據以下反應進行：



其中R代表有機液體。可使用之替代性洗滌劑包括例如氫氟酸(HF)或氫氯酸(HCl)。

在步驟110中，可將該經負載有機相107S提供至鈦洗滌處理中。

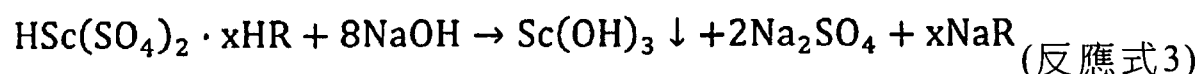
在一個實例實施例中，硫酸(例如，0.5–5 M H₂SO₄)及過氧化氫(例如，2–10%，例如，5% H₂O₂) 113可用作洗滌劑以移除鈦雜質115。利用硫酸及過氧化氫之鈦洗滌可根據以下反應進行：



其中R代表有機液體。可藉由其他可選洗滌劑(在圖1中出於簡明而未顯示)移除之其他雜質可包括例如鐵(Fe)及錳(Mn)。

來自步驟108及110之包含雜質111,115之廢洗滌劑亦可包含可回收的有用化合物。例如，在步驟110中用於鈦洗滌之廢硫酸及過氧化氫中可存在的化合物中之一者為硫酸氧化鈦(TiOSO₄)115。在染色處理中可用作媒染劑之硫酸氧化鈦可從廢洗滌劑回收並使用及/或出售用於顏料工廠。

在步驟112中，可將汽提溶液117添加至經純化之經負載有機相107P中以卸載釷。該汽提溶液可為例如氫氧化鈉(NaOH)溶液。可使Sc³⁺離子從有機相107P卸載至具有Na⁺及OH⁻之水相119中，由此可從溶液沉澱Sc(OH)₃。利用NaOH汽提溶液從有機相107P汽提釷可根據以下反應進行：



在一個實施例中，可將卸載有機液體(即貧乏有機液體121)再循環回到萃取單元(步驟114)，以併入用於步驟102a–102c中之溶劑萃取階段的有機相105a–105c中。可將萃取劑123添加至貧乏有機液體121及來自步驟104的回收有機液體中以形成有機相105a–105c。可利用任何適宜的技術自水溶液119分離Sc(OH)₃。在一個實例實施例中，可在淨化器中自水相119分離Sc(OH)₃沉澱物125。在另一實施例中，可使用離心機自溶液119分離經沉澱之Sc(OH)₃ 125。在一個較佳實施例中，可將包含Sc(OH)₃沉澱物之水溶液119進料過濾器(例如真空過濾

器)以產生 $\text{Sc}(\text{OH})_3$ 濾餅125，步驟116。可將過濾物溶液回收於槽中，及在步驟118中，可使氫氧化鈉117再循環回到步驟112中所用之汽提溶液以從有機相107P卸載釷離子。在一個實施例中，所得濾餅可包含例如70–90重量% $\text{Sc}(\text{OH})_3$ ，由此產生30–40重量%釷。構成該所得濾餅之其餘10–30重量%的組分可為例如殘留的 TiO_2 、 NaOH 及/或稀土元素。

在步驟120中，可用酸127浸出濾餅125以溶解Sc，產生具有釷離子之流出過濾物溶液129。在一個較佳實施例中，浸出酸127可為，但不限於氫氯酸(HCl)。廢酸流131包含用於顏料工廠之 $\text{Ti}(\text{OH})_4$ 。

在步驟122中，可使該過濾物溶液129在溶劑萃取處理中與有機相124接觸。該有機相124可為含於有機溶劑(諸如高閃點煤油)之有機萃取劑，諸如P350(磷酸二甲基庚基甲酯)。可在單一或複數個階段(多達3個階段)中利用混合器-沉降器，於常規溶劑萃取裝置中進行步驟122中之溶劑萃取。經過步驟122，該有機相124可負載來自過濾物溶液129之釷離子。在步驟123中，可例如將來自溶劑萃取之水性萃餘物收集至廢物儲料槽中。

在步驟126中，可用水128汽提來自步驟122之溶劑萃取之經負載有機相，及可使經汽提有機相130再循環至混合器以再用於步驟122之溶劑萃取中。在步驟134中，可將草酸132添加至由步驟122中之經負載有機相之洗提所產生的含釷水相中，及可藉由過濾回收所得草酸釷沉澱物。來自該過濾步驟之廢酸溶液135可加以捨棄或再次使用。

在步驟136中，可乾燥經過濾之草酸釷沉澱物中之 $\text{Sc}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ 中的過量水分並在700-800攝氏度下煅燒(即加熱以使 $\text{Sc}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ 轉化成 Sc_2O_3)以獲得具有至少99重量%(諸如約99至99.9重量%)之氧化釷之組成的釷化合物終端產物137(例如氧化釷固體組合物)。

因此，如上所述，交叉流萃取及/或洗滌相比逆流萃取及/或洗滌產生更高的釷回收百分比，因為交叉流萃取及/或洗滌比可比較的逆

流處理需要更少的重複或步驟。由於各萃取及/或洗滌階段週期不可避免地損失少量鈦，因此利用更少週期數的交叉流萃取及/或洗滌比可比較的逆流方法產生更低的鈦損失及更低的處理成本。

圖2為說明一種利用交叉流溶劑萃取及離子交換裝置自鈦加工廢流回收 Sc_2O_3 之替代性實施例方法。

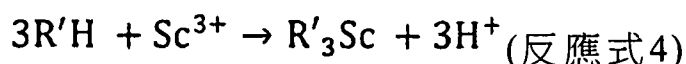
在方法200中，如上文針對圖1所述般進行步驟102-121。接著，在步驟204中，可藉由將水相提供至(諸如)一或多個層析管柱中的陽離子交換樹脂而使含鈦經負載水溶液129負載至固定相吸附劑中。可使用之離子交換樹脂的一個實例為由Bayer AG供應之Lewatit TP 207，其為一種具有選擇性移除重金屬陽離子之螯合亞胺基二乙酸酯基團的弱酸性大孔類型離子交換樹脂。

在步驟208中，可自負載離子交換樹脂209洗脫鈦離子。在一個較佳實施例中，可將氫氯酸洗脫液211提供至一或多個負載管柱以自樹脂209卸載鈦。可藉由 H^+ 離子置換樹脂209上之鈦離子，及所得洗脫物包含呈溶液形式之氯化鈦(ScCl_3)。因此，步驟204及208替換圖1之方法中之步驟122及126。在步驟210中，可將 ScCl_3 洗脫物213提供至具有草酸($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$)溶液215的混合器中以使草酸鈦($\text{Sc}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$)自溶液沉澱。在步驟212中，可將包含草酸鈦($\text{Sc}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$)沉澱物之所得溶液進料過濾器(例如，真空過濾器)中以獲得草酸鈦($\text{Sc}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$)產物217。在步驟214中，可煅燒(即，加熱以使草酸鹽轉化成氧化物)草酸鈦($\text{Sc}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$)產物217及藉由乾燥除去過量的水分以獲得具有至少90重量% Sc_2O_3 (諸如93-95重量% Sc_2O_3 ，例如，約96重量% Sc_2O_3)之組成的鈦化合物終端產物237。在步驟216中，可使卸載(即，貧乏)離子交換樹脂209U再生以用於重複的週期中。例如，可藉由對包含離子交換樹脂209U之管柱提供氫氯酸(HCl)溶液219以產生經再生樹脂209R(其可接著負載另一經負載水溶液129)來完成再生。

圖3為說明利用一系列離子交換柱自鈦加工廢流回收 Sc_2O_3 之替代性實施例方法。

在步驟302中，可藉由將來自二氧化鈦加工之廢酸流304(例如，液體)提供至一或多個陽離子交換樹脂305而使該流負載至固定相吸附劑中。廢酸流304可為直接的廢酸流，或可為圖1中之輸出含鈦水溶液119或圖2中之119A。在一個實施例中，可將廢酸流304提供至連續之多個離子交換柱，諸如二或多個，例如二至五個，諸如三個離子交換柱。如上所論述，自鈦加工產生之廢酸流可為包含氫氯酸之水性物流。在各種實施例中，該廢酸流可包含約15–40 mg/L鈦，以及高濃度的其他金屬離子，例如鐵(Fe)、鋯(Zr)、釩(V)、鋁(Al)、鎂(Mg)、錳(Mn)及/或鈦(Ti)。

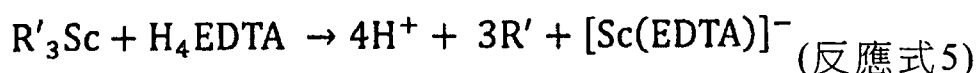
可用於形成離子交換柱之離子交換樹脂的實例包括離子交換樹脂中包含針對鈦具有選擇性之巖基及/或磷基配位體及/或螯合官能團的離子交換樹脂。特定而言，可用於各種實施例之可購得的離子交換樹脂包括但不限於 Lewatit® TP 207 或 TP 260、Diphonix®、MonoPhos™、Water Treatment Polymer D402大孔胺基磷酸樹脂及/或其他可購得的離子交換樹脂。在各種實施例中，使離子交換樹脂負載來自廢酸流之鈦離子係可根據以下反應式進行：



其中R'代表產生經負載樹脂306之陽離子交換樹脂。使用連續的複數個(例如，三個)離子交換柱可以能夠負載廢酸流304中的至少80%(例如，81–85%，諸如85%)的鈦離子。較佳地，各種實施例中之離子交換樹脂具有針對鈦離子而非鐵(III)離子的高選擇性。

在步驟308中，可將洗脫液310提供至一或多個經負載樹脂306以卸載鈦離子。在各種實施例中，該洗脫液310可為一種具有大於或等於-2之酸離解常數的對數度量(pK_a)(諸如-2至12之 pK_a)的溶液。換言

之，該洗脫液為弱酸、中性溶液或鹼。可使用之實例洗脫液310包括乙二胺四乙酸(「EDTA」)、碳酸鈉(Na_2CO_3)、1-羥基亞乙基-1,1-二磷酸(「Phos 6」)及/或在經負載樹脂306上提供置換離子(諸如 H^+ 、 Na^+ 等)的其他洗脫液。可藉由 H^+ 或 Na^+ 離子置換樹脂306上之鈦離子且所得洗脫物312溶液包含呈溶液形式之鈦鹽。在其中洗脫液310為EDTA的一個實施例中，可根據以下反應進行鈦離子之洗脫：



其中 R' 表示陽離子交換樹脂。在各種實施例中，洗脫物中之鈦的濃度可為至少800 mg/L，諸如800–1,000 mg/L。如此，洗脫物(即，洗脫產物)312中之鈦濃度可大於初始廢酸流之彼等(即，15–40 mg/L鈦)之25倍，諸如30–67倍。在各種實施例中，該洗脫物312可為含鈦錯合物(例如，碳酸鈦、氫氧化鈦及/或視所用洗脫液而定之其他含鈦錯合物)的溶液。

在各種實施例中，亦可利用適宜的試劑洗滌經負載樹脂以除去被共同萃取在樹脂上的各種雜質(未顯示)。

在步驟314中，可使含鈦洗脫物312經歷後處理步驟以使經洗脫之鈦轉化成包含大於40重量%(諸如40–50重量%) Sc_2O_3 之固體鈦化合物終端產物316。在各種實施例中，後處理步驟314可涉及利用礦物酸(諸如氫氯酸或硫酸324)中和洗脫物312中之含鈦錯合物。在步驟318中，可藉由過濾自中和漿液回收固體氧化鈦沉澱物319。在步驟320中，可乾燥經沉澱之固體氧化鈦化合物中過量的水分並在700–800攝氏度下煅燒以獲得包含至少95重量% Sc_2O_3 (諸如95–99.9重量% Sc_2O_3)之固體精製產物322。

在各種實施例中，可使該等離子交換樹脂再生以用於重複的週期中，此可視樹脂之組成而定地涉及各種溶液中之任何一者。例如，

在步驟309中，該卸載(即，貧乏)離子交換樹脂係可藉由對包含離子交換樹脂之管柱提供水311以替代洗脫液並洗滌該卸載(即，貧乏)離子交換樹脂而洗滌。在步驟326中，可將氫氯酸(HCl)溶液328提供至包含洗滌樹脂之管柱以產生經再生樹脂330，其可重新被提供用於負載廢酸流304以用於步驟302之離子交換。

在各種實施例中，可將錯合劑添加至洗脫液中以提高優先針對鈦之分離因子。例如，檸檬酸-檸檬酸銨 $((\text{NH}_4)_2\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7)$ 在先前技術中被描述為提高稀土金屬之分離。其他錯合劑可包括但不限於乙二胺四乙酸(EDTA)、(2-羥基乙基)乙二胺三乙酸 (HEDTA)、二伸乙基三胺五乙酸(DTPA)及1,2-環己二胺四乙酸(DCTA)，其等均在寬範圍pH及高分離因子中顯示高穩定性。

在另一實施例中，該分離處理可涉及使用模擬移動床層析法(SMB)替代傳統的層析柱204及208。以該方式，該分離處理可作為單一批次處理之重複的有效的替代而持續地進行。因此，在一個實施例中，離子交換裝置可為移動床離子交換裝置。在另一實施例中，該離子交換裝置可包括一或多個靜態離子交換柱。

結果

下表1說明以上文針對圖1所述之一個實施例方法之處理進料中的鈦及各種雜質的含量(以g/L計)。對利用硫酸鹽方法精製 TiO_2 的鈦加工工廠的初始廢酸進料101及在三個交叉流溶劑萃取階段102a-102c之後之萃餘物103d進行測量以測定被萃取至有機相107中之鈦及雜質的百分比。

表1

一般進料萃取					
g/L	Sc	Ti	Zr	Fe	H ₂ SO ₄
進料：					
一般的廢酸	0.015	3.0	0.033	19.0	300
萃取之後：					
萃餘物	0.001	2.6	0.027	18.0	300
萃取(%)	97	17	30	5	N/A

表1中之數據顯示：經由三個交叉流溶劑萃取階段102a-102c，TiO₂廢酸流101中初始存在之鈦之97重量%被萃取至累積經負載有機相107中。因此，在步驟102a-102c中，移除至少90重量%，諸如95-97重量%。

下表2提供用於在草酸(H₂C₂O₄) 109用作洗滌劑之鋯洗滌步驟108之前(在經負載有機相107中)及之後(在洗滌有機相107S中)所測量的鈦及各種雜質的含量的數據。

表2

洗滌Zr				
g/L	Sc	Ti	Zr	Fe
用於產生經負載有機相之一般進料				
經負載有機相	0.4	7.0	0.03	0.2
洗滌液體	<0.0001	0.5	0.6	0.8
洗滌有機相	0.4	6.5	0.004	<0.02
萃取(%)	0	7	96	90

數據顯示使用草酸109可有效地自有機相107洗滌Fe，以及用於Zr洗滌。因此，在步驟108中，可移除至少90重量%，諸如90-96重量%之Zr及Fe。

下表3提供用於在步驟110中使用硫酸(例如，5M H₂SO₄)及過氧化氫(例如，5% H₂O₂) 113作為洗滌劑進行鈦洗滌之前(在經負載有機相

107中)及之後(在洗滌有機相107S中)所測量的釭及各種雜質的含量的數據。

表3

洗滌Ti				
g/L	Sc	Ti	Zr	Fe
用於產生經負載有機相之一般進料				
經負載有機相	0.4	6.5	<0.002	<0.02
洗滌液體	<0.0001	18	<0.0002	<0.001
洗滌有機相	0.4	0.02	0.002	<0.02
萃取(%)	0	~100	~100	N/A

因此，在兩個洗滌步驟之後，所測得的各雜質(例如，Ti、Fe、Zr等)在有機相中的濃度為等於或低於2重量% (例如，0.2–2重量%)。在步驟110中，可移除至少95重量% Ti，諸如99–99.9重量% Ti。

下表4提供在交叉流溶劑萃取之前及之後及在用於各交叉流萃取階段之產生之後續處理流及用於Sc₂O₃之產生之後續處理流中測量的氧化釭及其他化合物的含量。

表4

物流	量	Sc ₂ O ₃		TiO ₂		ZrO ₂	
乾物重	L/h	kg/h	%	kg/h	%	kg/h	%
廢酸進料	125,000	2.9	100	563	100	5.7	100
萃餘物	125,000	0.1	2	527	94	4.2	74
經負載有機相	3,125	2.8	98	36.5	6	1.5	26
自經負載有機相之回收階段							
經負載有機相	3,125	2.8	100	36.5	100	1.5	100
Zr洗滌液體	1,563	0.0	0	5.2	14	1.5	100
Ti洗滌液體	1,042	0.0	0	31.2	86	0.0	0
Sc汽提液體	3,125	2.8	0	0.1	0	0.0	0
Sc(OH) ₃ 餅	5 kg/h	2.8	99	0.1	0	0.0	0

因此，5 kg/h的99.9重量% Sc(OH)₃餅125係自具有125,000 L/h之

流率的含Ti廢酸流101產生。換言之，每125,000 L/h含Ti廢酸流101產生至少4.5 kg/h (例如，4.5至5 kg/hr)的至少99重量% (諸如99–99.9重量%) $\text{Sc}(\text{OH})_3$ 餅125。經煅燒及乾燥之氧化釭產物形成至少2 kg/h (例如，2至2.9 kg/h)，諸如至少2.8 kg/h的氧化釭固體產物/125,000 L/h廢酸流101。

圖4說明上文針對圖3所述之一個實施例方法之離子交換柱中之釭的負載曲線。將來自鈦加工工廠之廢酸進料304提供至連續配置之各包含Monophos™陽離子交換樹脂的三個離子交換柱305中。三個管柱中負載之釭的濃度的測量值係作為以時間之函數顯示。如圖4所示，第二管柱(B管柱)在200分鐘之後可負載至少30 mg/L (例如，30–31 mg/L)釭。

圖5說明自利用碳酸鈉洗脫液310洗脫具有圖4所示之負載曲線的負載離子交換柱306而獲得的洗脫物312中之鈦、釭及鐵(III)離子的洗脫曲線。被洗脫至溶液中之鈦、釭及鐵(III)離子的濃度的測量值係各作為時間之函數顯示。

如技術中所理解，圖中並未顯示所有設備或裝置。例如，一般技術者會知曉在本方法中可使用各種儲料槽及/或泵。

此前的方法描述及處理流程圖僅作為說明性實例提供而無意要求或暗指必須按照呈現之順序進行各實施例之步驟。如一般技術者將理解，此前的實施例中的步驟可以任何順序進行。諸如「然後」、「接著」等字組無意限制步驟的順序；該等字組簡單地用於引導讀者通覽該等方法之描述。儘管處理流程圖可按順序處理描述步驟，許多該等步驟可並行或同時進行。

對單數形式之技術方案元件的任何引用(例如利用冠詞「一」、「一個」或「該」)不應視為限制該元件為單數。

該等所揭示的實施例之先前描述係經提供以使任何熟習此項技

術者可製造或利用本發明。在不背離本發明之精神或範圍的情況下，熟習此項技術者將容易明瞭對此等實施例的各種修改，及文中定義之一般原理可應用至其他實施例。因此，本發明無意限於文中所示之實施例，而是具有與以下申請專利範圍及文中揭示之原理及新穎特徵相一致的最寬廣的範圍。

【符號說明】

102a	第一階段
102b	第二階段
102c	第三階段
103a	含鈦進料溶液
103b	含鈦進料溶液
103c	含鈦進料溶液
103d	萃餘物
104	萃取步驟
105a	有機相
105b	有機相
105c	有機相
106	廢棄萃餘物
107	經負載有機相
107a	有機相
107b	有機相
107c	有機相
107S	經負載有機相
107P	經負載有機相
108	鋤洗滌步驟
109	草酸

110	鈦洗滌
111	雜質
112	經負載有機相之汽提
113	硫酸及過氧化氫
115	雜質
116	沉澱/過濾 $\text{Sc}(\text{OH})_3$
117	汽提溶液
118	步驟
119	水溶液
120	浸出/過濾
121	貧乏有機液體
122	溶劑萃取
123	萃取劑
124	有機相
125	$\text{Sc}(\text{OH})_3$ 濾餅
126	經負載有機相之汽提
127	浸出酸
128	水
129	流出過濾物溶液
131	廢酸流
132	草酸
134	過濾沉澱物
135	廢溶液
136	乾燥/煅燒
137	終端產物
204	離子交換

208	洗脫
209	經負載樹脂
209R	樹脂
209U	貧乏樹脂
211	HCl
212	沉澱/過濾
213	ScCl ₃ 洗脫物
214	乾燥/煅燒
215	草酸(H ₂ C ₂ O ₄)溶液
216	再生
217	Sc ₂ (C ₂ O ₄) ₃ 產物
219	HCl
237	終端產物
302	離子交換
304	廢酸流
305	經卸載樹脂
306	經負載樹脂
308	洗脫
309	洗滌
310	洗脫液
311	水
312	洗脫物
314	中和後處理
316	終端產物
318	過濾
319	固體Sc ₂ O ₃ 沉澱物



320	乾燥及在700-800攝氏度下煅燒
322	精製產物
324	HCl或H ₂ SO ₄
326	再生
328	HCl
330	經再生樹脂

申請專利範圍

1. 一種自含鈳進料溶液選擇性移除鈳之方法，其包括：

於利用交叉流萃取之複數個階段中，使該含鈳進料溶液與溶劑流接觸，其中該溶劑負載來自該含鈳進料溶液之至少一部分鈳；及

使該載入溶劑與殘留的含鈳進料溶液分離。

2. 如請求項1之方法，其中：

該接觸步驟包括：

使該含鈳進料溶液在第一階段中與貧乏第一溶劑流接觸，其中該第一溶劑流負載來自該含鈳進料溶液之至少一部分鈳；及

使該來自該第一階段之殘留的含鈳進料溶液在第二階段中與貧乏第二溶劑流接觸，其中該第二溶劑流負載來自該第一階段之殘留的含鈳進料溶液的至少一部分鈳；且

該分離步驟包括：

使該經負載第一溶劑與來自該第一階段之殘留的含鈳進料溶液分離；及

使該經負載第二溶劑與來自該第二階段之殘留的含鈳進料溶液分離。

3. 如請求項2之方法，其中：

該接觸步驟進一步包括使該來自該第二階段之殘留的含鈳進料溶液在第三階段中與貧乏第三溶劑流接觸，其中該第三溶劑流負載來自該第二階段之殘留的含鈳進料溶液的至少一部分鈳；且

該分離步驟進一步包括使該經負載第三溶劑與來自該第三階

段之殘留的含鈦進料溶液分離。

4. 如請求項3之方法，其中該等複數個階段包括多於三個的階段。
5. 如請求項3之方法，其中該等第一、第二及第三階段係各自在第一、第二及第三萃取單元中進行，且該等第一、第二及第三萃取單元係連續相連以形成交叉流陣列。
6. 如請求項3之方法，其進一步包括收集呈單一經負載溶劑流之分離之經負載第一、第二及第三溶劑流。
7. 如請求項1之方法，其中該溶劑流包含萃取劑，其中該萃取劑與鈦形成Sc-萃取劑錯合物以將該含鈦進料溶液的至少一部分鈦卸載至溶劑流中。
8. 如請求項7之方法，其中該萃取劑為雙(2-乙基己基)磷酸氫酯(DEHPA)。
9. 如請求項7之方法，其中該萃取劑為磷酸三丁酯(TBP)。
10. 如請求項1之方法，其中該含鈦進料溶液為水溶液，且其中該溶劑流為有機液相。
11. 如請求項10之方法，其中該水溶液為作為來自鈦加工之廢液而產生的酸溶液。
12. 如請求項11之方法，其中該鈦加工包括利用硫酸鹽方法之精製二氧化鈦，其中該廢液包含稀硫酸(H_2SO_4)。
13. 如請求項10之方法，其進一步包括：

洗滌在使該含鈦進料溶液與溶劑流接觸之複數個階段之後殘留的廢水溶液。
14. 如請求項13之方法，其中該洗滌廢水溶液係利用雙重介質過濾器進行。
15. 如請求項13之方法，其中該洗滌廢水溶液係利用聚結器進行。
16. 如請求項10之方法，其進一步包括利用酸溶液洗滌該經負載有

機相以移除銦雜質。

17. 如請求項16之方法，其中該酸溶液包括草酸($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$)。
18. 如請求項10之方法，其進一步包括利用酸溶液洗滌該經負載有機相以移除鈦雜質。
19. 如請求項18之方法，其中該酸溶液包括硫酸(H_2SO_4)及過氧化氫(H_2O_2)中之至少一者。
20. 如請求項10之方法，其進一步包括：

利用汽提溶液自該有機相卸載釷離子，其中 Sc^{3+} 離子與汽提溶液中之陰離子反應以形成釷沉澱物。
21. 如請求項20之方法，其中該汽提溶液包括氫氧化鈉(NaOH)，且其中該釷沉澱物包括氫氧化釷(III)($\text{Sc}(\text{OH})_3$)。
22. 如請求項21之方法，其進一步包括收集廢汽提溶液，其中使該廢汽提溶液中的氫氧化鈉(NaOH)再循環而供用於自該有機相卸載釷離子之汽提溶液使用。
23. 如請求項21之方法，其進一步包括過濾釷沉澱物以製成包含氫氧化釷之濾餅。
24. 如請求項23之方法，其進一步包括從第一濾餅浸出 Sc^{3+} 離子，其中該等釷離子被併入水性濾液中。
25. 如請求項24之方法，其進一步包括將流出水溶液提供至至少一個管柱，其中該等釷離子被負載於固定相中。
26. 如請求項24之方法，其進一步包括：

使該水性濾液與包含萃取劑之第二有機相接觸，其中該第二有機相負載來自該水性濾液之至少一部分 Sc^{3+} 離子；及

藉由使該第二有機相與水流接觸，自該第二有機相卸載 Sc^{3+} 離子，其中至少一部分 Sc^{3+} 離子溶解於水流中而形成水溶液；及

使該水溶液與草酸接觸，其中至少一部分 Sc^{3+} 離子與草酸離子

反應以形成草酸釭沉澱物。

27. 如請求項26之方法，其進一步包括過濾該草酸釭沉澱物以獲得草酸釭產物。
28. 如請求項26之方法，其進一步包括煅燒草酸釭產物以形成氧化釭產物。
29. 如請求項28之方法，其中該氧化釭產物包含約99.9%氧化釭(III)(Sc₂O₃)。
30. 如請求項25之方法，其中該固定相包括至少一種離子交換樹脂。
31. 如請求項30之方法，其進一步包括利用酸溶液自固定相洗脫釭離子以形成洗脫物。
32. 如請求項31之方法，其中該酸溶液包括氫氯酸(HCl)，且其中該洗脫物包括氯化釭。
33. 如請求項32之方法，其進一步包括：

混合氯化釭與包含草酸之溶液，其中草酸釭自溶液沉澱。
34. 如請求項33之方法，其進一步包括過濾該經沉澱之草酸釭以形成草酸釭產物。
35. 如請求項34之方法，其進一步包括煅燒該草酸釭產物以形成氧化釭產物。
36. 如請求項35之方法，其中該氧化釭產物為約95%氧化釭(III)(Sc₂O₃)。
37. 一種自含釭進料溶液選擇性移除釭之方法，其包括：

使釭離子自水相轉移至有機相，其中產生經負載有機相；

利用酸性溶液洗滌該經負載有機相；

將釭離子自該經負載有機相汽提至水相中，其中產生經負載水相；及

藉由將該經負載水相提供至離子交換裝置中而自該經負載水相分離釷離子。

38. 如請求項37之方法，其中該離子交換裝置可包括移動床離子交換裝置或一或多個靜態離子交換柱。
39. 一種自含鈦及含釷酸溶液流產生含釷產物之方法，其包括產生至少 2.0 kg/h 含釷產物，該釷產物包括至少 99 重量 % Sc_2O_3 /125,000 L/h 酸溶液流。
40. 如請求項39之方法，其包括產生至少 2.0 至 2.9 kg/h 含釷產物，該釷產物包括 99 至 99.9 重量 % Sc_2O_3 /125,000 L/h 酸溶液流。
41. 如請求項39之方法，其包括產生至少 2.8 kg/h 含釷產物，該釷產物包括至少 99 重量 % Sc_2O_3 /125,000 L/h 酸溶液流。
42. 一種自含釷進料溶液選擇性移除釷之方法，其包括：

使該含釷進料溶液與至少一種離子交換樹脂接觸，其中該至少一種離子交換樹脂負載來自該含釷進料溶液之至少一部分釷；

對該至少一種離子交換樹脂提供洗脫液，其中釷被卸載至洗脫物流中；及

使該洗脫物流中之卸載的釷轉化成固體氧化釷產物。
43. 如請求項42之方法，其中該至少一種離子交換樹脂係位於連續配置的複數個管柱中。
44. 如請求項42之方法，其中提供至該至少一種離子交換樹脂之洗脫液包括具有大於或等於 -2 之 pK_a 的溶液。
45. 如請求項44之方法，其中提供至該至少一種離子交換樹脂之洗脫液包括乙二胺四乙酸(EDTA)。
46. 如請求項44之方法，其中提供至該至少一種離子交換樹脂之洗脫液包括碳酸鈉(Na_2CO_3)。

47. 如請求項44之方法，其中提供至該至少一種離子交換樹脂之洗脫液包括1-羥基亞乙基-1,1-二磷酸。
48. 如請求項42之方法，其中該負載於離子交換樹脂中之至少一部分鈦包括該含鈦進料溶液中之至少80%的鈦。
49. 如請求項42之方法，其中該含鈦進料溶液中之鈦的濃度係小於或等於40 mg/mL，且其中該洗脫物流中之鈦的濃度係大於800 mg/mL。
50. 如請求項42之方法，其中該至少一種離子交換樹脂包括具有如下之至少一者的離子交換材料：
 硫基配位體或螯合官能團；及
 磷基配位體或螯合官能團。
51. 如請求項42之方法，其進一步包括精製該固體氧化鈦產物而使該固體氧化鈦產物包括至少99%氧化鈦。

圖式

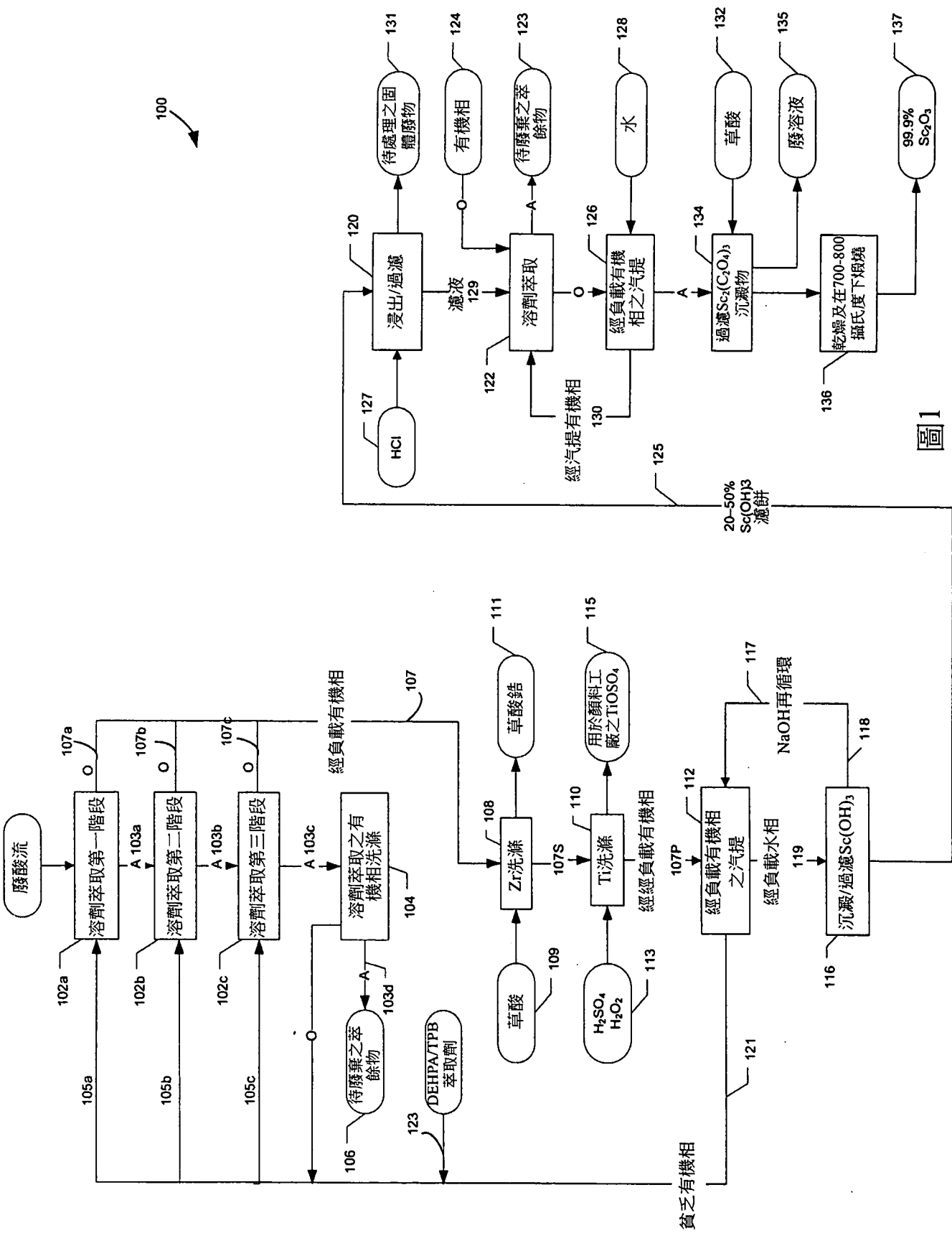


圖1

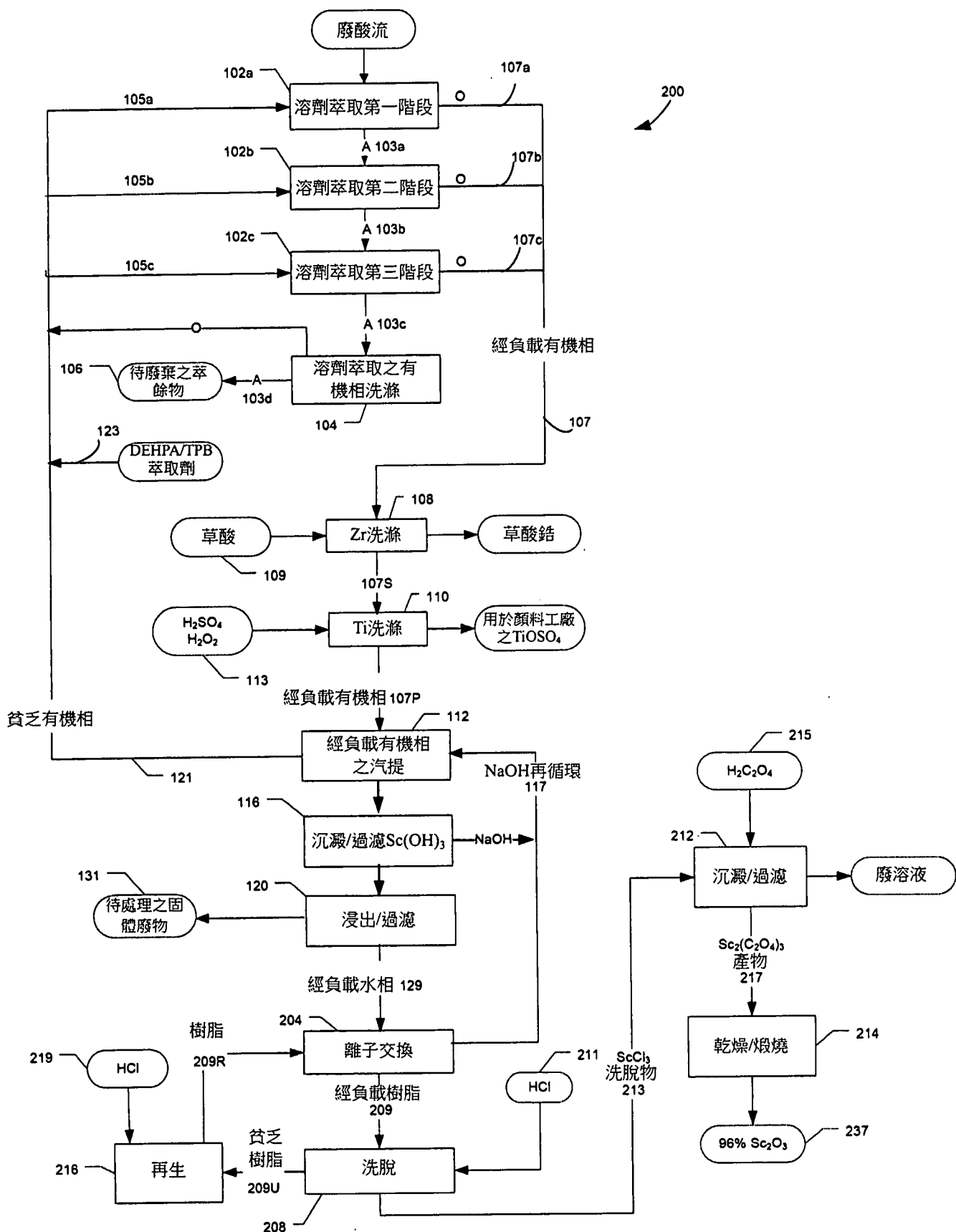


圖2

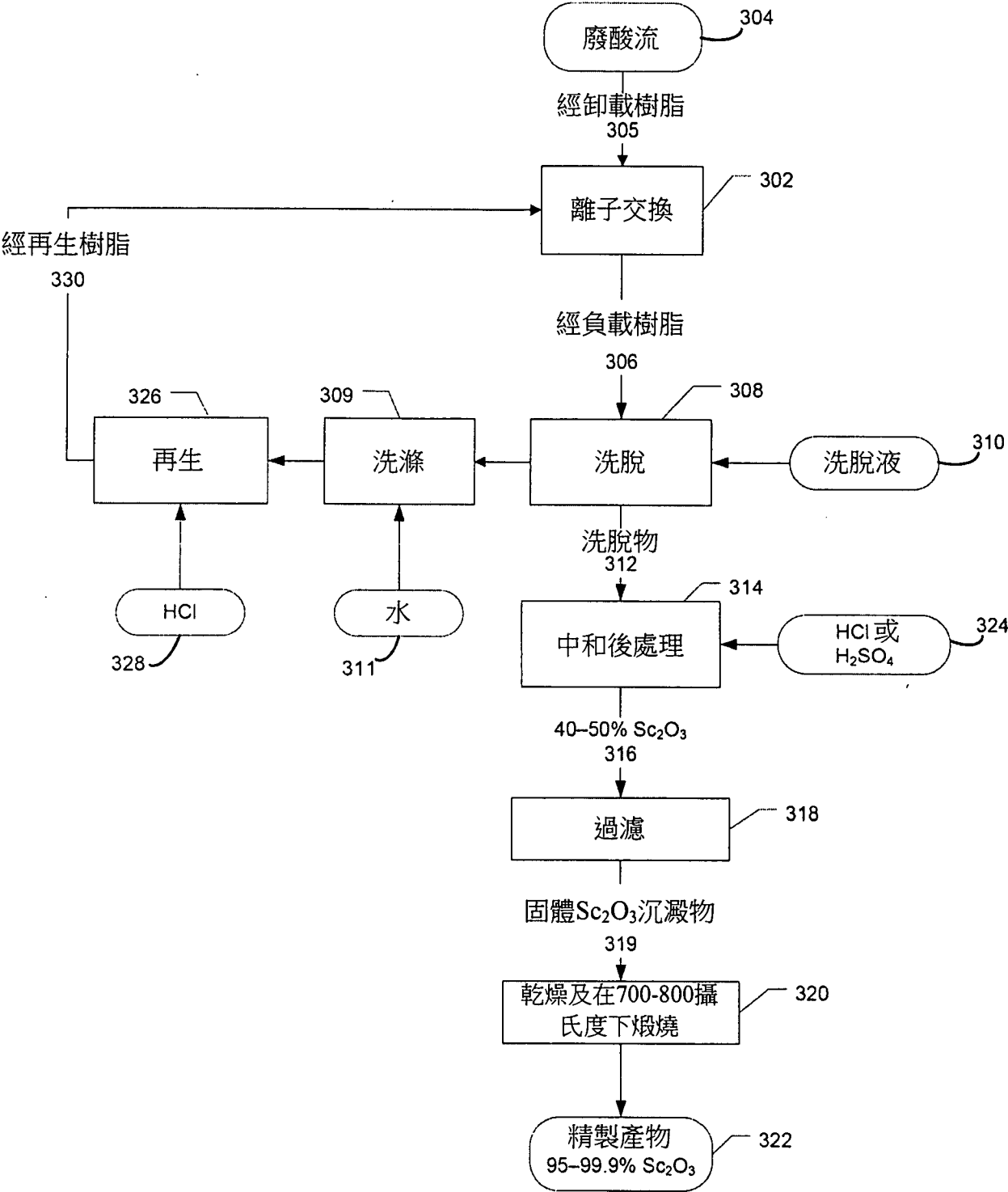


圖3

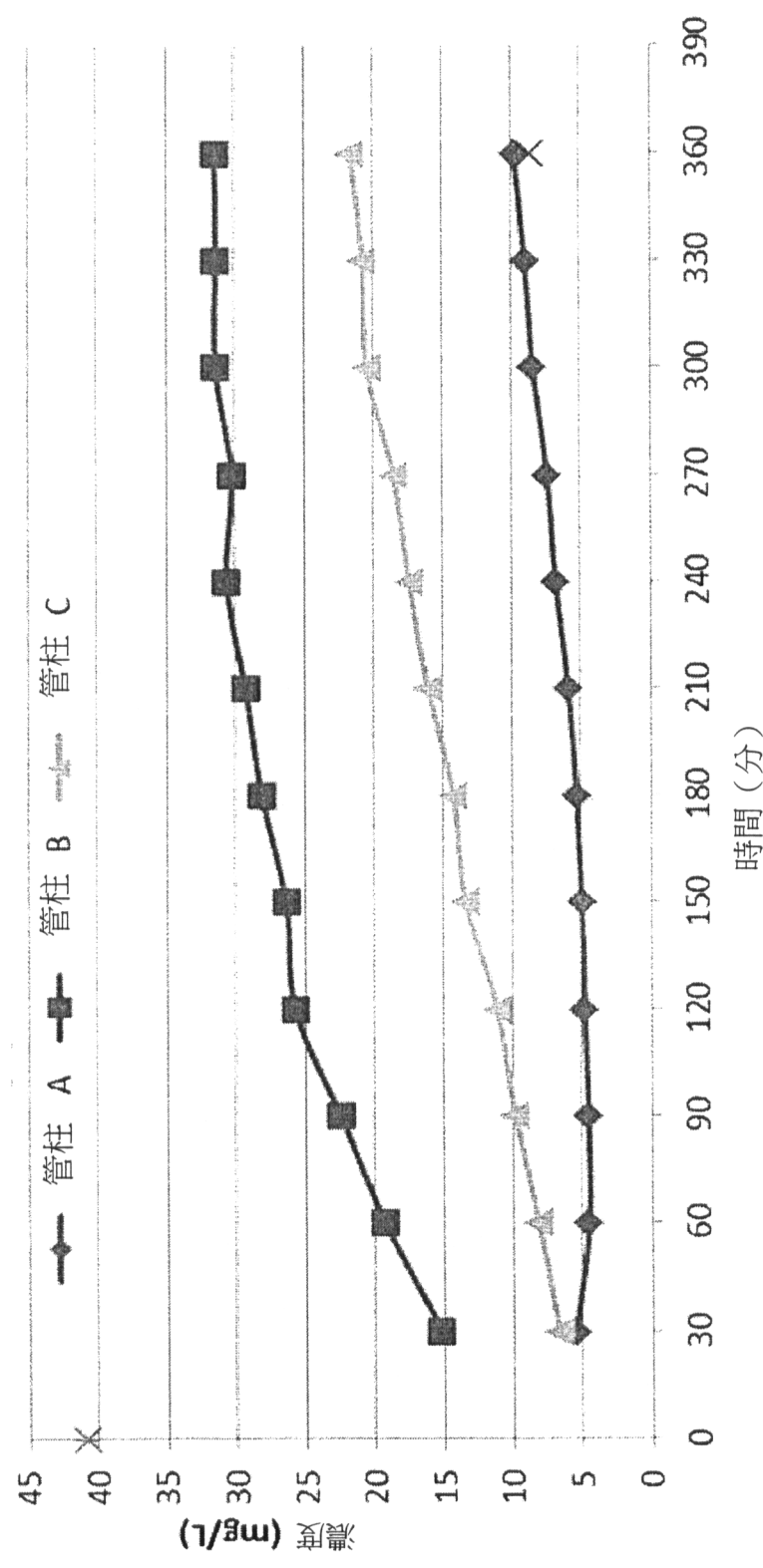


圖4

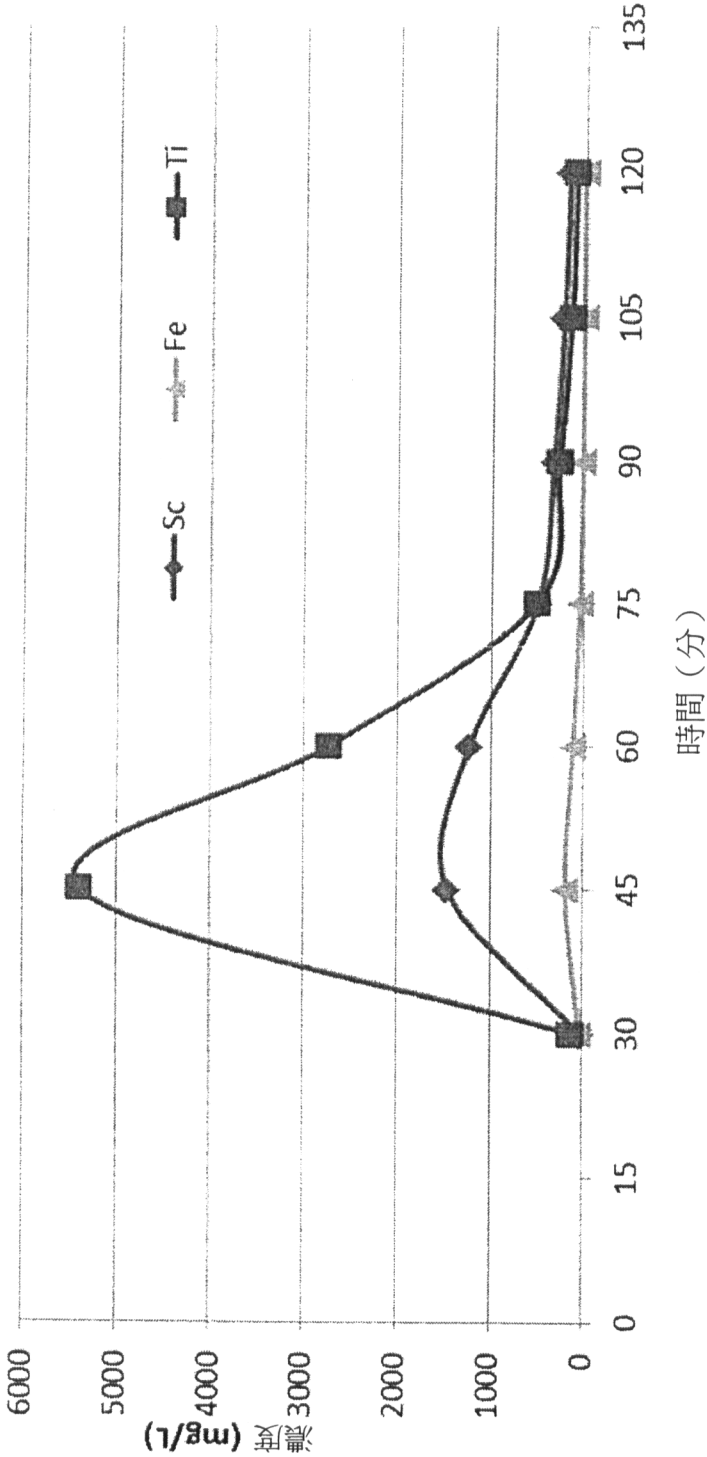


圖5