(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105229178 B
(45)授权公告日 2017.05.03

(21)申请号 201480026836.7

(22)申请日 2014.03.13

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 105229178 A

(43)申请公布日 2016.01.06

(30)优先权数据
1352349 2013.03.15 FR

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2015.11.11

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/FR2014/050578 2014.03.13

(87)PCT国际申请的公布数据
WO2014/140492 FR 2014.09.18

(73)专利权人 埃赫曼公司
地址 法国巴黎

(72)发明人 马克西姆·万斯

(74)专利代理机构 北京信慧永光知识产权代理有限责任公司 11290
代理人 董世豪 张淑珍

(51)Int.Cl.
C22B 3/44(2006.01)
C22B 59/00(2006.01)

审查员 武梦艳

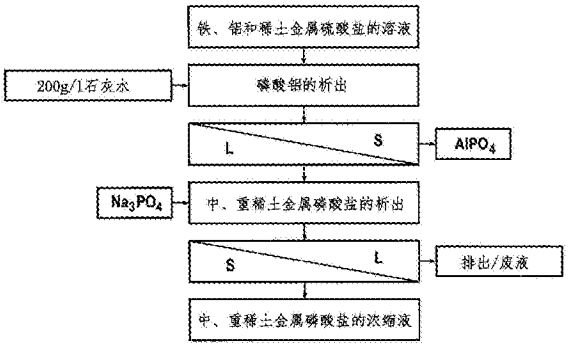
权利要求书2页 说明书15页 附图7页

(54)发明名称

从富含铝和磷酸根的酸性硫酸盐水溶液中选择性地回收稀土金属的方法

(57)摘要

本发明涉及从酸性硫酸盐水溶液中选择性地回收稀土金属的方法，所述酸性硫酸盐水溶液包含磷酸根、铝和重稀土金属、以及可能的中稀土金属、铁(II)和钛，其特征在于，所述方法包含以下连续的步骤：(a)在pH 3-4下，通过加入碱将所述酸性硫酸盐水溶液中和，从而使磷酸根、铝和可能的钛析出，所述酸性硫酸盐水溶液包含磷酸根、铝和重稀土金属、以及可能的中稀土金属、铁(II)和钛，并具有>1的Al/P摩尔比和>100g/l的硫酸盐浓度；(b)在由磷酸根、铝和可能的钛形成的析出物与硫酸盐水溶液之间进行固/液分离；(c)回收硫酸盐水溶液；(d)向步骤(c)中得到的硫酸盐水溶液中加入磷酸盐，使溶液的摩尔比达到$PO_4/REs>4$，从而使重稀土金属磷酸盐和可能的中稀土金属磷酸盐析出；(e)在由重稀土金属磷酸盐和可能的中稀土金属磷酸盐形成的析出物与硫酸盐水溶液之间进行固/液分离；(f)对由重稀土金属磷酸盐和可能的中稀土金属磷酸盐形成的析出物进行回收。



CN 105229178 B

1.从酸性硫酸盐水溶液中选择性地回收稀土金属的方法，所述酸性硫酸盐水溶液包含磷酸根、铝和重稀土金属、以及可能的中稀土金属、铁(II)和钛，其特征在于，所述方法包含以下连续的步骤：

(a)在pH 3-4下，通过加入选自$MgCO_3$、$CaCO_3$、CaO、$Ca(OH)_2$及其混合物的化合物，将所述酸性硫酸盐水溶液中和，从而使磷酸根、铝和可能的钛析出，所述酸性硫酸盐水溶液包含磷酸根、铝和重稀土金属、以及可能的中稀土金属、铁(II)和钛，并具有>1的Al/P摩尔比和>100g/l的硫酸盐浓度；

(b)在由磷酸根、铝和可能的钛形成的析出物与硫酸盐水溶液之间进行固/液分离；

(c)回收硫酸盐水溶液；

(d)向在步骤(c)中得到的硫酸盐水溶液中加入磷酸盐，使溶液的摩尔比达到PO_4/REs>4，从而使重稀土金属磷酸盐和可能的中稀土金属磷酸盐析出；

(e)在由重稀土金属磷酸盐和可能的中稀土金属磷酸盐形成的析出物与硫酸盐水溶液之间进行固/液分离；

(f)对由重稀土金属磷酸盐和可能的中稀土金属磷酸盐形成的析出物进行回收。

2.如权利要求1中所述的方法，其中，所述化合物选自$CaCO_3$、CaO、$Ca(OH)_2$及其混合物。

3.如权利要求2中所述的方法，其中，所述化合物是$CaCO_3$。

4.如权利要求1至3中任一项所述的方法，其特征在于，在步骤(d)中，所述磷酸盐选自Na_3PO_4、K_3PO_4、$(NH_4)_3PO_4$及其混合物。

5.如权利要求4中所述的方法，其中，在步骤(d)中，所述磷酸盐为Na_3PO_4。

6.如权利要求1至3中任一项所述的方法，其特征在于，所述酸性硫酸盐水溶液是在硫酸盐介质中通过酸侵蚀烧绿石矿石获得的浸出液，且包含磷酸根、铝和重稀土金属、以及可能的中稀土金属、铁(II)和钛。

7.如权利要求1至3中任一项所述的方法，其特征在于，所述重稀土金属的回收产率大于50％。

8.如权利要求7中所述的方法，其中，所述重稀土金属的回收产率大于或等于60％。

9.如权利要求1至3中任一项所述的方法，其特征在于，所述酸性硫酸盐水溶液包含磷酸根、铝、重稀土金属和中稀土金属、以及可能的钛和铁(II)，并且额外地包含轻稀土金属；其特征在于，在步骤(a)之前，所述方法包含将轻稀土金属进行复盐析出的在先步骤(A)，从而回收已耗尽轻稀土金属的酸性硫酸盐水溶液，所述已耗尽轻稀土金属的酸性硫酸盐水溶液包含磷酸根、铝、重稀土金属和中稀土金属、以及可能的铁(II)和钛。

10.如权利要求1至3中任一项所述的方法，其特征在于，所述酸性硫酸盐水溶液包含磷酸根、铝和重稀土金属、以及可能的中稀土金属、轻稀土金属、铁(II)和钛，并且额外地包含铁(III)；其特征在于，在步骤(a)之前，所述方法包含将铁(III)还原至铁(II)的步骤(B)。

11.如权利要求10中所述的方法，其中，所述将铁(III)还原至铁(II)的步骤(B)通过加入Fe(0)或SO_2进行。

12.如权利要求9中所述的方法，其特征在于，所述酸性硫酸盐水溶液包含磷酸根、铝和重稀土金属、以及可能的中稀土金属、轻稀土金属、铁(II)和钛，并且额外地包含铁(III)；其特征在于，在步骤(a)之前且在步骤(A)之后，所述方法包含将铁(III)还原至铁(II)的步骤(B)。

13.如权利要求12中所述的方法，其中，所述将铁(III)还原至铁(II)的步骤(B)通过加入Fe(0)或SO_2进行。

14.如权利要求1至3中任一项所述的方法，其特征在于，在步骤(a)之前，所述酸性硫酸盐水溶液的Al/P摩尔比<1，所述酸性硫酸盐水溶液包含磷酸根、铝和重稀土金属、以及可能的中稀土金属、轻稀土金属、铁(II)、钛和铁(III)；其特征在于，在步骤(a)之前，所述方法包含用铝掺入所述溶液的步骤(C)，以使得Al/P摩尔比>1。

15.如权利要求9中所述的方法，其特征在于，在步骤(a)之前，所述酸性硫酸盐水溶液的Al/P摩尔比<1，所述酸性硫酸盐水溶液包含磷酸根、铝和重稀土金属、以及可能的中稀土金属、轻稀土金属、铁(II)、钛和铁(III)；其特征在于，在步骤(a)之前且在步骤(A)之后，所述方法包含用铝掺入所述溶液的步骤(C)，以使得Al/P摩尔比>1。

16.如权利要求12中所述的方法，其特征在于，在步骤(a)之前，所述酸性硫酸盐水溶液的Al/P摩尔比<1，所述酸性硫酸盐水溶液包含磷酸根、铝和重稀土金属、以及可能的中稀土金属、轻稀土金属、铁(II)、钛和铁(III)；其特征在于，在步骤(a)之前且在步骤(A)和(B)之后，所述方法包含用铝掺入所述溶液的步骤(C)，以使得Al/P摩尔比>1。

从富含铝和磷酸根的酸性硫酸盐水溶液中选择性地回收稀土金属的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及从酸性硫酸盐水溶液中选择性地回收重、中、轻稀土金属的方法，该酸性硫酸盐水溶液额外地包含磷酸根和铝以及可能的钛、铁(III)和铁(II)。

背景技术

[0002] 矿石(如烧绿石矿石)包含许多有时以低比例存在的令人感兴趣的元素。稀土金属包括在这些元素中。稀土金属也可从独居石、氟碳铈矿和铈铌钙钛矿矿石生产。这些稀土金属在各个领域中具有众多有益的应用。例如，镧(La)是精炼烃类所使用的催化剂的组分；钕(Nd)被广泛用于NdFeB磁体；铕(Eu)和铽(Tb)的是用于等离子显示屏和LCD显示屏的掺杂剂；对于钇(Y)则用于YAG(钇铝石榴石)陶瓷。因此，从现有的其它元素中分离并提取出稀土金属是有利的。稀土金属在化学上可以分为三组：

[0003] 轻稀土金属：La、Ce、Pr、Nd；

[0004] 中稀土金属：Sm、Eu、Gd、Tb、Dy；

[0005] 重稀土金属：Ho、Er、Tm、Yb、Lu+Y。

[0006] 通常归为相同组的这些元素具有的化学行为类似，但根据所设想的反应而有所不同。在本发明的上下文中，钪被视为不在稀土金属之中。这是因为钪(Sc)虽然常被归入稀土金属族系中，但其具有与镧系元素(稀土金属)不同的化学行为。对于中、重稀土金属的需求大于轻稀土金属，然而通常中、重稀土金属在矿石中含量较低且更难以回收。因此，重要的是能找到一种可能以好的产率将中、重稀土金属回收的方法。

[0007] 在对烧绿石矿石、特别是来自位于Gabon的Mabounié矿床的矿石进行浸出的过程中，有价值的元素的溶解(Nb、稀土金属(TR)、Ta和U)是定量的。所获得的浸出液不仅包含轻、中、重稀土金属，而且也包含铁(特别是三价铁(Fe III))、铝(Al)、钛和磷酸根(P)。在专利申请WO 2012/093170中对此浸出作用作了特别地描述。事实上，铝的存在和较小程度的三价铁干扰了稀土金属、特别是中、重稀土金属的回收。如下文实例中所示，用于回收稀土金属的已知常规反应无法回收全部稀土金属，尤其是无法回收重稀土金属或全部的中稀土金属：

[0008] -稀土金属的复盐的析出：重稀土金属仅稍稍析出(产率小于10％)、中稀土金属部分地析出(50％的中等产率)、轻稀土金属定量地析出(90％的产率)；因此，此方法无法充分地回收重、中稀土金属；

[0009] -溶剂提取/离子交换树脂：三价铁和铝的存在限制了稀土金属的提取常数，少量存在的稀土金属不能被准确地提取。

[0010] 专利申请US2009/0272230描述了从独居石和磷灰石矿石中回收稀土金属的方法。这些矿石包含大量的磷酸根、铝和铁。所提供的方法包含：

[0011] -浸出步骤，用酸对矿石进行浸出，从而将磷灰石矿完全溶解于浸出液中；

[0012] -析出步骤，通过加入氨或氢氧化钙，使稀土金属以稀土金属磷酸盐的形式从该浸

出液中析出；

[0013] -通过酸焙烧处理残余物，然后用水浸出，从而产生富含稀土金属的水性浸出液；

[0014] -通过加入中和剂(如氧化镁或碳酸镁)，将包括钍和铁在内的杂质从该浸出液中分离；

[0015] -特别是使用碳酸盐或复盐析出，使稀土金属从中和后的浸出液中析出。

[0016] 这些矿石主要含有轻稀土金属。因此，重稀土金属的回收问题仍未解决。

[0017] 另外，在由浸出矿石得到的残余物中存在的磷酸根的量相对于铁是过量的。因此，建议在该专利申请中向残余物中加入铁，以达到所要求的化学计量(Fe/P＝1)。

[0018] 此外，在高含量铝的存在下回收稀土金属的问题尚未被提出。这是因为待回收的包含稀土金属的溶液不含有高含量的铝。因此铝的存在对于所述回收不是问题。

[0019] 最后，由于期望回收的轻稀土金属的存在，不可能用一般的碱对含有这些稀土金属的浸出液进行中和。特别是无法使用含有钙的碱(虽然较便宜且容易提供)，因为会产生石膏析出，这将夹带稀土金属。

发明内容

[0020] 出人意料的是，尽管在初始溶液中有三价铁以及特别是铝的存在，本发明人已经注意到以好的产率回收重稀土金属是可能的。为了做到这一点，本发明人已经发现，如果铝相对于磷酸根是过量的，有必要使用已在非常精确的pH值下中和过的磷酸盐将铝选择性地析出。此步骤使得有可能将溶液从铝和磷中纯化或将溶液中的铝和磷耗尽。随后向所得溶液中加入足量的磷酸盐，从而使重稀土金属在此过程中析出。

[0021] 本发明涉及从酸性硫酸盐水溶液中选择性地回收稀土金属的方法，该酸性硫酸盐水溶液包含磷酸根、铝和重稀土金属、以及可能的中稀土金属、铁(II)和钛，其特征在于，该方法包含以下连续的步骤：

[0022] (a)在pH 3-4、优选pH 3.5下，通过加入碱将酸性硫酸盐水溶液中和，从而使磷酸根、铝和可能的钛析出，该酸性硫酸盐水溶液包含磷酸根、铝和重稀土金属、以及可能的中稀土金属、铁(II)和钛，并具有>1、优选≥1.5、特别是≥2的Al/P摩尔比以及>100g/l、优选≥200g/l、特别是约270g/l的硫酸盐浓度；

[0023] (b)在由磷酸根、铝和可能的钛形成的析出物与硫酸盐水溶液之间进行固/液分离；

[0024] (c)回收硫酸盐水溶液；

[0025] (d)向在步骤(c)中得到的硫酸盐水溶液中加入磷酸盐，使溶液的摩尔比达到PO_4/REs>4、优选PO_4/REs≤120、特别是PO_4/REs≤40、特别是PO_4/REs≤20、更特别是PO_4/REs＝5，从而使重稀土金属磷酸盐和可能的中稀土金属磷酸盐析出；

[0026] (e)在由重稀土金属磷酸盐和可能的中稀土金属磷酸盐形成的析出物与硫酸盐水溶液之间进行固/液分离；

[0027] (f)对由重稀土金属磷酸盐和可能的中稀土金属磷酸盐形成的析出物进行回收。

[0028] 本发明所指的“稀土金属(REs)”应理解为选自La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu+Y及其混合物的稀土金属。特别地，根据本发明，钪(Sc)不包含在稀土金属之中。优选地，稀土金属分为三组：

[0029] 轻稀土金属(LREs):La、Ce、Pr、Nd;

[0030] 中稀土金属(MREs):Sm、Eu、Gd、Tb、Dy;

[0031] 重稀土金属(HREs):Ho、Er、Tm、Yb、Lu+Y。

[0032] 本发明方法的步骤(a)使得可以使溶液纯化除去磷酸根、铝和钛(如果存在钛)或将溶液中的磷酸根、铝和钛(如果存在钛)耗尽,从而获得含有重稀土金属以及可能的中稀土金属的溶液,相对于存在于初始溶液中的总重量,已从该溶液中去除了至少90wt%、优选至少95wt%的铝、磷酸根和可能的钛。这是因为(并非对理论的认同),大多数的磷酸根、铝和可能的钛(相对于存在于初始溶液中的总重量,至少90wt%、优选至少95wt%)都会表现为析出。特别地,由于磷酸根对铝的亲和力,在pH 3-4、优选pH 3.5下,磷酸根表现为优先以磷酸铝$AlPO_4$的形式析出,优先形成稀土金属磷酸盐。一旦磷酸根已被去除,残余的铝将定量地以氢氧化铝的形式析出,这将使得可以将残余的铝去除。由于磷酸根相对于铝是不足的,重稀土金属和可能的中稀土金属不会析出或不会以磷酸盐的形式析出太多(至多40%-50%)。另一方面,以磷酸盐的形式析出的铝是定量的。因此,大部分的重稀土金属和可能的中稀土金属将留在硫酸盐溶液中(相对于初始酸性硫酸盐水溶液中的总重量为至少50wt%-60wt%)。

[0033] 在本发明方法的步骤(a)中使用的碱可以是任何碱。该碱优选选自于NH_4OH、KOH、碱性钠化合物(例如NaOH或Na_2CO_3)、碱性镁化合物(例如MgO或$MgCO_3$)、碱性钙化合物(例如$CaCO_3$、CaO和$Ca(OH)_2$)以及其混合物,更优选仍选自于$MgCO_3$、碱性钙化合物以及其混合物。

[0034] 在本发明方法的特别优选的实施方式中,步骤(a)中的碱是碱性钙化合物,该碱性钙化合物优选选自于$CaCO_3$、CaO、$Ca(OH)_2$以及其混合物,优选为$CaCO_3$。此类型的碱是特别有利的,因为其相对便宜。此外,假设只寻求对重稀土金属进行回收,此类碱的使用是可能的,因为以石膏形式析出仅主要夹带轻稀土金属,中度地夹带中稀土金属,而少量地夹带重稀土金属。

[0035] 优选地,本发明方法的步骤(a)的温度为20℃-90℃,特别为约70℃。优选地,步骤(a)的持续时间为30min-6h,优选为1h。

[0036] 本发明方法的步骤(d)用于通过以稀土金属磷酸盐形式的析出,来提取溶液中的所有稀土金属。由于溶液中大多数磷酸根已经在本发明方法的步骤(a)中被去除(相对于初始酸性硫酸盐水溶液中的总重量,去除了优选至少90wt%、优选至少95wt%),有必要在步骤(d)中添加磷酸盐。然后,因为在溶液中几乎不再有铝(优选地,相对于初始酸性硫酸盐水溶液,溶液中含有小于10wt%、优选小于5wt%的铝),析出是定量的。

[0037] 优选地,步骤(d)使用的磷酸盐选自于Na_3PO_4、K_3PO_4、$(NH_4)_3PO_4$及其混合物;特别地,该磷酸盐为Na_3PO_4。

[0038] 优选地,步骤(d)中的硫酸盐水溶液具有3-4的pH;优选pH为3.5。

[0039] 优选地,本发明方法的步骤(d)的温度在50℃和沸点之间,优选为90℃;特别地,该温度在70℃和沸点之间。

[0040] 优选地,步骤(d)的持续时间为30min-2h,优选为小于或等于1h。

[0041] 在本发明的具体实施方式中,酸性硫酸盐水溶液是在硫酸盐介质中通过酸侵蚀烧绿石矿石获得的浸出液,该酸性硫酸盐水溶液包含磷酸根、铝和重稀土金属、以及可能的中稀土金属、铁(II)和钛,例如在专利申请WO2012/093170中所描述。特别地,此溶液包含:

[0042] -Al:至少7g/l,优选7-14g/l;

[0043] -P:1-6g/l,优选3-6g/l,特别是4-6g/l;

[0044] -重、中REs:至少100mg/l、优选200-300mg/l;

[0045] -S:66-100g/l、优选70-80g/l;

[0046] -Ti:≤1g/l;如果存在的话,优选0.5-1g/l。

[0047] 酸性硫酸盐水溶液也可包含铁(Fe),特别是Fe(II)形式的铁,铁优选至少为50g/l、优选为50-70g/l。

[0048] 在本发明的另一个具体实施方式中,本发明的方法包含对在步骤(f)中得到的析出物进行清洗的额外步骤(g),所述额外步骤(g)优选在环境温度下进行,优选通过用水再浆化来进行。

[0049] 从步骤(f)或步骤(g)所得的析出物中回收重稀土金属和可能的中稀土金属可以通过本领域技术人员公知的方法进行,例如通过转化成稀土金属氢氧化物进行纯化。

[0050] 优选地,本发明方法的重稀土金属的回收产率大于50%、优选大于或等于60%。

[0051] 在本发明方法的另一个实施方式中,酸性硫酸盐水溶液包含磷酸根、铝、重稀土金属和中稀土金属、以及可能的铁(II)和钛,并且额外地包含轻稀土金属;并且,尝试回收所有的稀土金属(中、重和轻)。事实上,在步骤(a)过程中,如果使用碱性钙化合物进行析出,轻稀土金属被石膏的析出部分地夹带。此外,无论使用何种碱,在步骤(a)过程中以磷酸盐形式的析出都会有轻稀土金属和中稀土金属的损失。因此,如果希望回收轻稀土金属和所有的中稀土金属而避免损失,则在步骤(a)之前,本发明所述的方法包含将轻稀土金属进行复盐析出的在先步骤(A)(相对于初始酸性硫酸盐水溶液中的中稀土金属的总重量,优选析出至少85wt%、特别是90wt%),从而回收已耗尽轻稀土金属或纯化除去轻稀土金属的酸性硫酸盐水溶液(优选地,相对于初始酸性硫酸盐水溶液中的轻稀土金属的总重量,至多留有15wt%、特别是10wt%的轻稀土金属),所述已耗尽轻稀土金属或纯化除去轻稀土金属的酸性硫酸盐水溶液包含磷酸根、铝、重稀土金属和中稀土金属、以及可能的铁(II)和钛。特别地,复盐析出步骤不仅析出轻稀土金属,而且析出一部分中稀土金属(相对于初始酸性硫酸盐水溶液中的中稀土金属的总重量,约50wt%)以及优选少量的重稀土金属(相对于初始酸性硫酸盐水溶液中的重稀土金属的总重量,至多15wt%、特别是10wt%)。因此,在该步骤之后,酸性硫酸盐水溶液中仍然留有至少50wt%的中稀土金属(相对于初始酸性硫酸盐水溶液中的中稀土金属的总重量)和优选至少85wt%、特别是90wt%的重稀土金属(相对于初始酸性硫酸盐水溶液中的重稀土金属的总重量)。

[0052] 用于步骤(A)的将轻稀土金属进行复盐析出的方法是本领域技术人员公知的。特别地,该方法涉及钠、铵或钾的复盐析出,优选钠复盐析出。在钠复盐析出的情况下,根据以下反应,步骤(A)优选通过加入硫酸钠进行,这将导致不溶性稀土金属化合物的形成:

[0053] $RE_2(SO_4)_3+Na_2SO_4+2H_2O\rightarrow 2NaRE(SO_4)_2.H_2O$

[0054] 优选地,相对于稀土金属,加入过量的Na^+,从而实现轻稀土金属的定量回收。

[0055] 为了回收这些轻稀土金属,将析出物从已耗尽轻稀土金属的酸性硫酸盐水溶液中分离。优选地,使用例如水和5%的Na_2SO_4溶液清洗析出物。

[0056] 优选地,步骤(A)的温度在50℃和沸点之间,特别是90℃。优选地,步骤(A)的持续时间为30分钟至3小时,特别是1小时。

[0057] 优选地，借助该步骤(A)，轻稀土金属的回收产率为大于85％、优选大于或等于90％，中稀土金属的回收产率为大于50％，重稀土金属的回收产率为大于10％。

[0058] 在本发明方法的另外的实施方式中，酸性硫酸盐水溶液包含磷酸根、铝和重稀土金属、以及可能的中稀土金属、轻稀土金属、钛和铁(II)，并且额外地包含铁(III)。特别地，铁(III)的含量为小于或等于20g/l、优选为5-20g/l、非常优选为10-20g/l。在本发明方法的步骤(a)的溶液中和过程中，铁(III)的存在促进了磷酸根以磷酸铁($FePO_4$)的形式析出。由于相对于Al和Fe(III)，磷酸根的量是不足的(摩尔比(Al+Fe(III))/P>1，因为Al/P摩尔比>1)，因而在步骤(a)过程中，三价铁也以磷酸盐以外的形式析出，特别是以氢氧化铁析出。然而，这样的析出倾向于在析出物中夹带其它元素、如稀土金属。此外，为了析出全部的三价铁，需要在步骤(a)中加入额外量的碱，这导致当使用诸如碱性钙化合物作为碱时形成额外的石膏。因此，为了提高重稀土金属、中稀土金属甚至轻稀土金属的回收产率(当它们存在时)，在步骤(a)之前并在任选的步骤(A)之后，优选向本发明方法中加入将铁(III)还原成铁(II)的步骤(B)，该步骤(B)优选通过加入Fe(0)(例如以铁粉的形式)、SO_2或另外的还原剂来进行。优选地，步骤(B)可以获得三价铁(Fe(III))含量<1g/l的酸性硫酸盐水溶液，该酸性硫酸盐水溶液包含磷酸根、铝和重稀土金属、以及可能的中稀土金属、轻稀土金属、钛和铁(II)。

[0059] 优选地，借助步骤(A)和(B)，中稀土金属的回收产率为>80％、优选为大于或等于85％。

[0060] 在本发明方法最后的实施方式中，在步骤(a)之前，酸性硫酸盐水溶液的Al/P摩尔比<1，该酸性硫酸盐水溶液包含磷酸根、铝和重稀土金属、以及可能的中稀土金属、轻稀土金属、铁(II)、铁(III)和钛。这意味着，磷酸根相对于铝是过量的。在这种情况下，为了使本发明的方法能够进行，有必要在任选的步骤(A)和(B)之后并在步骤(a)之前增加用铝掺入溶液的步骤(C)，从而获得>1的Al/P摩尔比，使得可以进行本发明方法的步骤(a)，同时使以磷酸盐形式析出的重稀土金属和可能的中稀土金属的损失达到最小化。

附图说明

[0061] 依照以下的附图说明和实施例对本发明作更好的理解。

[0062] 图1表示稀土金属以钠和稀土金属硫酸复盐形式的析出产率(％)随稀土金属类型的变化情况，其在对比例1的条件下获得。

[0063] 图2表示铝或Gd(中稀土金属)磷酸盐的析出产率(％)随pH的变化情况，其在对比例2的条件下获得。

[0064] 图3表示轻、中、重稀土金属(La、Gd和Y)磷酸盐的析出产率(％)随pH的变化情况，其在对比例2的条件下获得。

[0065] 图4表示在本发明方法的步骤(a)过程中，于实施例1的条件下获得的中、重稀土金属和铝以磷酸盐形式的析出产率(％)。

[0066] 图5表示当摩尔比为PO_4/REs＝P/REs＝40或PO_4/REs＝120时，在本发明方法的步骤(d)过程中，于实施例2的条件下获得的中、重稀土金属以磷酸盐形式的析出产率(％)。

[0067] 图6表示实施例3中所用的本发明方法(本发明的步骤(a)、(b)、(c)、(d)、(e)和(f))的框图。

[0068] 图7表示在实施例3的条件下获得的轻、中、重稀土金属的回收产率(%)。

[0069] 图8表示实施例4中所用的本发明方法(本发明的步骤(A)、(a)、(b)、(c)、(d)、(e)和(f))的框图(DS＝稀土金属和硫酸钠复盐,MRE/HRE＝中稀土金属/重稀土金属)。

[0070] 图9表示实施例5中所用的本发明方法(本发明的步骤(A)、(B)、(a)、(b)、(c)、(d)、(e)和(f))的框图(DS＝稀土金属和硫酸钠复盐,MRE/HRE＝中稀土金属/重稀土金属)。

[0071] 图10表示在中和步骤(a)过程中,于70℃、2小时(实施例5)的条件下,钇以磷酸盐形式的析出产率(%)(即钇的损失)和溶液中残余铝的浓度(g/l)随Fe(III)含量(g/l)和碱$Ca(OH)_2$加入量的变化情况。

[0072] 图11表示在本发明方法的步骤(d)中,于100℃的温度下和1小时的时间内(实施例6),稀土金属Ce、Gd、Y和Fe的析出产率(%)随PO_4/REs摩尔比的变化情况。

[0073] 图12表示通过在实施例6的条件下使用本发明方法得到的各个步骤中的稀土金属回收产率(%)。

具体实施方式

[0074] 对比例1:加入钠以将稀土金属析出

[0075] 在硫酸盐介质中的此反应是公知的。根据以下反应,硫酸钠的加入导致不溶性稀土金属化合物的形成:

[0076] $RE_2(SO_4)_3+Na_2SO_4+H_2O\rightarrow 2NaRE(SO_4)_2.H_2O$

[0077] 此反应得到最高产率的最佳参数如下所示:

[0078] -T＝90℃;

[0079] $-[Na^+]_{加入}$＝5g/l;

[0080] -停留时间:1h;

[0081] -清洗固体:水/5%Na_2SO_4。

[0082] 将进行此步骤的溶液(在硫酸盐介质中通过酸浸出烧绿石矿石得到)具有下述组成:

[0083] -Fe:50-70g/l,例如～10-20g/l的Fe(III);

[0084] -Al:8-14g/l;

[0085] -P:4-6g/l;

[0086] -Mn:5-7g/l;

[0087] -REs:1-3g/l;

[0088] -Th:0.1-0.3g/l;

[0089] $-SO_4$:250-300g/l。

[0090] 在这些条件下,轻、中、重稀土金属的回收产率(%)示于图1。

[0091] 结论:轻稀土金属复盐是不溶的,这使得可以回收90%的轻稀土金属。

[0092] 缺点:随着元素原子数的增加,稀土金属复盐的溶解度降低,导致对于值得考虑的Na含量,回收了50%的中稀土金属以及仅10%的重稀土金属。

[0093] 对比例2:使用溶液中的磷酸根将稀土金属磷酸盐析出

[0094] 烧绿石矿石包含磷酸根的来源(特别是起源于磷灰石):因此,在硫酸对烧绿石矿石的侵蚀过程中,所有这些磷酸根受到侵蚀并重见于溶液中。因此,必须实施本发明方法的

典型溶液对于～270g/l的硫酸根(SO_4^{2-})包含～15g/l的磷酸根(PO_4^{3-})。

[0095] 主要的稀土金属矿石来源之一是独居石，其为稀土金属磷酸盐($REPO_4$)。这种矿石通过硫酸盐路线予以侵蚀，并以简单的方式回收稀土金属：

[0096] -侵蚀后所得的溶液本质上含有稀土金属和钍的硫酸盐/磷酸盐(对于～6g/l的Th为～30g/l的REs)；

[0097] -使用氨类的碱中和使得可以将溶液的pH增加至1.5-2，在该范围内，稀土金属磷酸盐是不溶的。然后以高纯度得到稀土金属磷酸盐；

[0098] -在某些情况下，可以通过双重中和(double neutralization)将钍从稀土金属中分离：在pH 1.5之前析出$ThPO_4$，然后在pH 2下析出$REPO_4$。

[0099] 根据这种想法，我们对通过在硫酸盐介质中对烧绿石矿石进行酸浸出得到的溶液进行了中和试验，该溶液具有以下组成：

[0100] -Fe：50-70g/l，例如～10-20g/l的Fe(III)；

[0101] -Al：8-14g/l；

[0102] -P：4-6g/l；

[0103] -Mn：5-7g/l；

[0104] -REs：1-3g/l；

[0105] -Th：0.1-0.3g/l；

[0106] -SO_4：250-300g/l。

[0107] 该中和试验的目的是测定在其它金属的存在下，稀土金属磷酸盐以良好的选择性析出的pH范围。

[0108] 操作条件如下：

[0109] -温度：70℃；

[0110] -停留时间：3小时；

[0111] -所加入的碱：NH_4OH 30％；

[0112] -用水清洗所得固体。

[0113] 图2示出了从上述浓度溶液中获得的Gd的析出产率随pH的变化情况。

[0114] 考虑到盐的浓度，该析出作用的pH曲线向右移动：因此，在pH 2.5下，轻稀土金属以磷酸盐的形式开始析出，重稀土金属从pH 3起开始析出。这个过程显示出两个缺点：

[0115] -轻稀土金属以高产率析出，但同时所有的铝也析出，产生了极其一般的浓缩物纯度(n(Al)/n(REs)摩尔比为～26)；

[0116] -中、重稀土金属仅析出30％。

[0117] 该低析出产率与稀土金属磷酸盐的低溶解度产物不一致：如图3所示，如果在较高的pH下，在中和期间对溶液中磷酸根的量进行监测，可以对该析出产率作更好的理解。

[0118] 因此，从pH 3起，所有存在于溶液中的磷酸根以铝、钍和轻稀土金属的磷酸盐的形式析出。因此，在pH 3下，磷酸根不再能够继续用于完成中、轻稀土金属磷酸盐的析出。因而在较高的pH下，MRE/$HREPO_4$化合物的析出产率停滞在30％。

[0119] 结论：可以析出所有轻稀土金属。

[0120] 缺点：析出物的纯度一般，这是因为所有的铝在与轻稀土金属相同的pH范围内析出。溶液中没有足够的磷酸根以析出所有的中、重稀土金属。

[0121] 对比例3:用磷酸盐掺入溶液以促进中、重稀土金属的析出

[0122] 重复对比例2的析出条件,进一步加入(再加入约3g/l)磷酸盐(以Na_3PO_4的形式),以研究其对中、重稀土金属的析出产率的影响。

[0123] 该磷酸盐的加入没有任何效果:P的存在量不足,使得磷酸铝在中、重稀土金属之前析出,所加入的磷酸盐被以磷酸铝的形式除去。

[0124] 具体而言,摩尔比如下:$[n(Al)/n(P)]_{溶液对比例2}$为~2,在此情况下,$[n(Al)/n(P)]_{溶液对比例3}$为~1.2。

[0125] 因此,即使通过几乎将磷酸根的量加倍,磷酸根首先以磷酸盐的形式将铝析出,而对重稀土金属的析出产率没有效果。

[0126] 结论:用磷酸盐掺入对稀土金属的析出产率没有效果。

[0127] 缺点:$AlPO_4$在中、重稀土金属磷酸盐之前析出,并且铝相对于磷酸根是显著过量的;因此,最少量加入的磷酸盐促进磷酸铝的析出。

[0128] 实施例1:本发明方法的步骤(a)的实施

[0129] 我们已经看到,即使通过预先用磷酸盐掺入溶液,存在于溶液中的磷酸根的量太低(特别是相对于铝),而不能回收MRE/HRE磷酸盐。因此,通过以相反方式操作,我们可以尝试在第一步骤中除去磷酸根和铝,以获得含有中、重稀土金属的溶液,该溶液已纯化去除或耗尽Al和P。

[0130] 操作条件

[0131] 用于析出磷酸铝的初始溶液大致具有下表1中所示的组成:

[0132] 表1

[0133]

Fe	52	g/l
Al	7.7	g/l
P	4	g/l
Al/P(摩尔)	2.2	
Mn	3	g/l
Ca	0.2	g/l
S	72.1	g/l
La	71	mg/l
Ce	130	mg/l
Pr	16.7	mg/l
Nd	70	mg/l
Sm	18	mg/l
Eu	7.5	mg/l
Gd	22	mg/l
Tb	5.1	mg/l
Dy	19	mg/l
Ho	4.3	mg/l
Er	11	mg/l

Tm	<0.5	mg/l
Yb	6.2	mg/l
Lu	<0.5	mg/l
Y	76	mg/l
Sc	16	mg/l
U	<0.5	mg/l
Th	97	mg/l

[0134] 所用条件如下：

[0135] -以200g/l石灰水的形式加入$Ca(OH)_2$；

[0136] -在pH 3.5下中和溶液；

[0137] -停留时间：6小时；

[0138] -温度：70℃；

[0139] -通过在水中再浆化清洗所得到的固体。

[0140] 结果

[0141] 图4中示出了中、重稀土金属和铝以磷酸盐形式的析出产率。应注意的是，铝的析出是定量的，而中、重稀土金属的析出仅限于约20-40％。

[0142] 该步骤使得可以得到已纯化去除或耗尽Al和P的溶液，该溶液由对含有中、重稀土金属的烧绿石矿石进行侵蚀而得到。因此，在限制了稀土金属的共析出的同时，使得可以将溶液纯化去除或耗尽铝和磷。因此，将溶液中存在的磷酸根(来自于矿石基质)用于通过中和使铝以磷酸铝的形式析出，剩余部分的铝以氢氧化铝的形式析出，对于稀土金属而言这些析出作用是选择性的。

[0143] 这将可以试验若干种回收中、重稀土金属的路线(由于铝的存在，上述路线迄今为止是失败的)。

[0144] 由于组合了以下条件，此反应是选择性的：

[0145] -磷酸根相对于铝是不足的：Al/P摩尔比大于1；

[0146] -使介质在硫酸盐中浓缩以促进稀土金属硫酸盐的复合作用。具体而言，中、重稀土金属磷酸盐在略高的pH值下析出，从而使中、重稀土金属同与$AlPO_4$以更低的程度损失。

[0147] 在这些条件下，稀土金属磷酸盐的析出是有限的。从经济的视角来看，石灰($Ca(OH)_2$)或石灰石($CaCO_3$)类型的碱的加入使得可以获得令人满意的有利可图的方法。

[0148] 实施例2：本发明方法的步骤(d)的实施

[0149] 目的是选择性地并定量地析出在硫酸盐水溶液中以低浓度存在的稀土金属，该硫酸盐水溶液几乎不再包含铝或磷酸根。

[0150] 由于稀土金属磷酸盐非常难溶，加入磷酸盐以促进其析出。

[0151] 如下表2中示出了用于稀土金属析出试验的溶液组成。

[0152] 表2

[0153]

La	36	mg/l
Ce	49	mg/l
Pr	8	mg/l
Nd	26	mg/l
Sm	10	mg/l
Eu	4.4	mg/l
Gd	14	mg/l
Tb	3.3	mg/l
Dy	13	mg/l
Ho	3	mg/l
Er	8	mg/l
Tm	< 0.5	mg/l
Yb	4	mg/l
Lu	< 0.5	mg/l
Y	53	mg/l

Fe	48.3	g/l
Al	0.16	g/l
P	15	mg/l
Mn	2.6	g/l
Ca	0.9	g/l
Sr	5.2	mg/l
Ti	4.5	mg/l
Zr	5.0	mg/l
S	49.7	g/l
U	< 0.5	mg/l
Th	< 4	mg/l
Sc	< 1	mg/l

[0154] 通过加入Na_3PO_4形式的磷酸盐进行稀土金属磷酸盐的析出。

[0155] 析出所使用的条件如下：

[0156] -温度：70℃；

[0157] -停留时间：2小时。

[0158] -加入$Na_3PO_4.10H_2O$，使得：

[0159] ⊙试验1：$[Na^+]_{加入}$＝5g/l，即摩尔比PO_4/REs＝P/REs＝40mol/mol；

[0160] ⊙试验2：$[Na^+]_{加入}$＝15g/l，即摩尔比PO_4/REs＝P/REs＝120mol/mol。

[0161] -在环境温度下，通过在水中再浆化来清洗固体。

[0162] 结果

[0163] 图5给出了稀土金属的析出产率。无法计算铥和镥的析出产率，因为这些元素的浓度表现为低于检测限。

[0164] 轻、中、重稀土金属的析出是定量的(约90％，特例是镱为70％)。化学计量不会显著地影响析出产率，这使得可以设想将来待加入的反应物的量会减少(使得摩尔比P/REs＝PO_4/REs小于40)。

[0165] 实施例3：本发明方法的步骤(a)、(b)、(c)、(d)、(e)和(f)的实施

[0166] 操作条件

[0167] 下表3示出了用于回收稀土金属的初始溶液。

[0168] 表3

[0169]

Fe	52	g/l

Al	7.7	g/l
P	4	g/l
Al/P(摩尔)	2.1	
Mn	3	g/l
Ca	0.2	g/l
S	72.1	g/l
La	71	mg/l
Ce	130	mg/l
Pr	16.7	mg/l
Nd	70	mg/l
Sm	18	mg/l
Eu	7.5	mg/l
Gd	22	mg/l
Tb	5.1	mg/l
Dy	19	mg/l
Ho	4.3	mg/l
Er	11	mg/l
Tm	<0.5	mg/l
Yb	6.2	mg/l
Lu	<0.5	mg/l
Y	76	mg/l
Sc	16	mg/l
U	<0.5	mg/l
Th	97	mg/l

[0170] 磷酸铝的析出(本方法的步骤(a))所用的条件如下：

[0171] -以200g/l石灰水的形式加入$Ca(OH)_2$；

[0172] -在pH 3.5下中和溶液；

[0173] -停留时间：6小时；

[0174] -温度：70℃；

[0175] -通过在水中再浆化清洗得到的固体。

[0176] 稀土金属磷酸盐的析出(本方法的步骤(d))所用的条件如下：

[0177] -温度：70℃；

[0178] -停留时间：2小时；

[0179] -加入$Na_3PO_4.10H_2O$，使得：$[Na^+]_{加入}$＝5g/l，即摩尔比$PO_4/REs=P/REs=40$；

[0180] -在环境温度下通过在水中再浆化清洗固体。

[0181] 图6中示出了所用方法的框图。

[0182] 结果

[0183] 在这一系列步骤之后，所提供方法的处理方案的稀土金属回收产率示于图7。无法计算铽和镥的析出产率，因为这些元素的浓度表现为低于检测限。

[0184] 该方法使得可以从初始包含大量铁、铝和磷的溶液中，以非常高的产率以磷酸盐的形式回收稀土金属。

[0185] 通过优化$AlPO_4$析出的条件能够使中和期间稀土金属的损失降低。轻稀土金属的回收产率在50％至60％范围之间变化，中、重稀土金属的回收产率为65％-75％。

[0186] 因此：

[0187] -在$AlPO_4$的中和过程中，稀土金属以磷酸盐的形式析出受到限制(约30％至40％的中、重稀土金属被夹带)；

[0188] -在磷酸钠的加入过程中，稀土金属以磷酸盐的形式析出是定量的(约90％的析出产率)。

[0189] 实施例4：轻稀土金属以复盐形式析出+通过铝的析出除去磷酸根+用磷酸盐掺入以回收未析出的中、重稀土金属(本发明方法的实施：步骤(A)、(a)、(b)、(c)、(d)、(e)和(f))

[0190] 在步骤(a)期间，无法回收磷酸盐形式的轻稀土金属，这是因为$AlPO_4$同时析出。因此，轻稀土金属复盐的析出(依据对比例1)作为第一步骤进行。随后，为了获得含有中、重稀土金属的溶液(该溶液已纯化除去或耗尽Al和P)，我们可以在第一步骤中将磷酸根和铝除去。在此时用磷酸盐进行掺入使得可以将中、重稀土金属析出。

[0191] 因此，我们从该溶液起始，实施了图8所述方法的处理方案所示步骤，并在每个步骤期间监测RE产率。初始酸性硫酸盐水溶液具有以下组成：

[0192] -Fe：50-70g/l，例如～10-20g/l的Fe(III)；

[0193] -Al：8-14g/l；

[0194] -P：4-6g/l；

[0195] -Mn：5-7g/l；

[0196] -REs：1-3g/l；

[0197] -Th：0.1-0.3g/l；

[0198] -SO_4：250-300g/l。

[0199] 操作条件与实施例3中的操作条件相同。

[0200] 逐步骤的余量表明：

[0201] -90％的LREs、50％的MREs以及10％的HREs在复盐形成的第一步骤期间析出；

[0202] -通过在pH 3.5下进行中和，将几乎所有的磷(P)和铝(Al)析出，并将40-50％的MREs/HREs析出；

[0203] -加入过量的磷酸盐使溶液中残余的稀土金属析出(摩尔比n(PO_4)/n(REs)为～100，产率为100％)。

[0204] 结论：通过向溶液中掺入磷酸盐，使得可以在去除初始存在的P和Al之后，将MREs/HREs回收。

[0205] 缺点：在Al和P的析出步骤期间，RE损失仍然是高的，并且PO_4的化学计算量相对于稀土金属是高的，这一点影响了产品的纯度。

[0206] 实施例5：通过降低Fe(III)的浓度，优化在Al/P析出步骤(步骤(d))期间稀土金属的损失：(本发明方法的实施：步骤(A)、(B)、(a)、(b)、(c)、(d)、(e)和(f))

[0207] 来自上游溶液(包含稀土金属的酸性硫酸盐水溶液)的三价铁(Fe(III))的存在导

致两种现象：

[0208] -在pH 3.5下对溶液进行中和的过程中，铁(III)的存在促进磷酸铁($FePO_4$)的析出；并且促进石膏的析出，因此促进了稀土金属在石膏中的夹带；

[0209] -由于相对于Al、Fe(III)、Th和LREs，磷酸根的量显著不足，因而三价铁也以磷酸盐以外的形式析出，特别是通过氢氧化铁的析出，该氢氧化铁已知能够吸收溶液中许多元素。

[0210] 因此，想法是在相同的条件下对溶液进行中和以将磷和铝析出，但同时对溶液还原的效果进行研究：在中和反应之前，通过加入还原剂(例如Fe(0)或SO_2)将Fe(III)还原为不同的浓度以研究其效果。由此，该应用由图9中阐述的方法的处理方案所组成。

[0211] 在此中和步骤中，在析出之后，将稀土金属(钇Y，以％计)的析出产率(＝损失产率)、溶液中铝的残余浓度随溶液中Fe(III)的初始浓度(0g/l、5g/l和10g/l)以及碱的加入量(g/l)的变化情况组合于图10所示的曲线图中。反应条件如下：温度70℃、反应时间2小时、所用的碱为$Ca(OH)_2$、初始硫酸盐水溶液的组成为：Fe 50-70g/l(例如～10-20g/l的Fe(III))、Al 8-14g/l、P 4-6g/l、Mn 5-7g/l、REs 1-3g/l、Th 0.1-0.3g/l、$SO_4$250-300g/l。

[0212] 结论：Fe(III)的初始浓度越低，MREs/HREs的损失越低。因此，Fe(III)的存在非常有可能包括两个缺点：

[0213] -需要加入额外量的碱以将三价铁析出，这导致石膏更大量的析出，由此损失更多的中、重稀土金属；

[0214] -$Fe(OH)_3$的析出，其能够吸收部分稀有金属。

[0215] 因此，有必要还原几乎所有的三价铁，特别是使得[Fe(III)]<1g/l，以减少稀土金属的这种损失，从而增加本发明方法的产率。

[0216] 实施例6：在本发明方法的MREs/HREs(步骤(d))的析出期间，优化所加入的Na_3PO_4的量

[0217] 下表4示出了在纯化除去Al和P之后所得的典型溶液的组成。RE浓度能够变化至+/-20％。

[0218] 表4

[0219]

Fe	40-60	g/l
Al	< 200	mg/l
P	< 50	mg/l
Mn	2-5	g/l
Ca	~ 1	g/l
Sr	~ 10	mg/l
Ti	< 100	mg/l
Zr	< 100	mg/l
S	40-60	g/l
U	< 0.5	mg/l
Th	< 4	mg/l
Sc	< 1	mg/l

La	36	mg/l
Ce	49	mg/l
Pr	8	mg/l
Nd	26	mg/l
Sm	10	mg/l
Eu	4.4	mg/l
Gd	14	mg/l
Tb	3.3	mg/l
Dy	13	mg/l
Ho	3	mg/l
Er	8	mg/l
Tm	< 0.5	mg/l
Yb	4	mg/l
Lu	< 0.5	mg/l
Y	53	mg/l

[0220] 从此时开始，可能会出现问题的唯一元素是Fe(II)：磷酸亚铁比MRE/HRE磷酸盐更可溶，需要在更高的pH下析出。然而，两种元素的比例不利于稀土金属：n(Fe)＝n(Fe(II))且n(Fe)/n(REs)为～500。

[0221] 可以通过改变以下参数：温度、停留时间、PO_4/REs的化学计算量(SA)将操作条件优化，从而减少反应的加入量。已经在SA为100时进行了第一沉淀试验，其在经济的角度上完全不能接受。

[0222] 如图11所示，对随着PO_4/REs SA发生变化的稀土金属(Ce、Gd和Y)和铁在水溶液中的析出产率(%)进行了监测。步骤(d)的操作条件如下：温度100℃、停留时间1小时、磷酸盐为Na_3PO_4。

[0223] 该反应的选择性是优异的：低的SA使得可以析出全部的稀土金属而几乎不析出二价铁。通过借助于高温(100℃)和刻意短的停留时间(<1h)使其成为可能，这使得可以限制Fe(II)随着时间发生再氧化而得到Fe(III)，从而限制了用以沉淀Fe(III)磷酸盐的PO_4基团的使用。

[0224] 因此，使用小于20的SA，使得能够以磷酸盐的形式析出全部的稀土金属，且铁的产率只有5％。试验已经证明，SA为5是最佳的。

[0225] 结论：在经济上有利可图的条件下，使得能够以相对良好的纯度析出在去除铝和磷之后剩余的全部稀土金属(SA为5时，稀土金属磷酸盐的含量为～10％)。从而大量的二价铁的存在并不构成约束。

[0226]

稀土金属磷酸盐析出的选择性	在析出前的溶液中	在析出后的浓缩液中
Fe/REs 摩尔比	~500	~6-7

[0227] 总体结论：使用如图9中所示的一系列步骤，每个阶段所得的产率(%)示于图12，即：轻稀土金属为95％，中稀土金属为85％，重稀土金属为75％。由此推断，在Al和P的沉淀步骤过程中(本发明方法的步骤(a))稀土金属的损失为：轻稀土金属为5％、中稀土金属为15％、重稀土金属为25％。

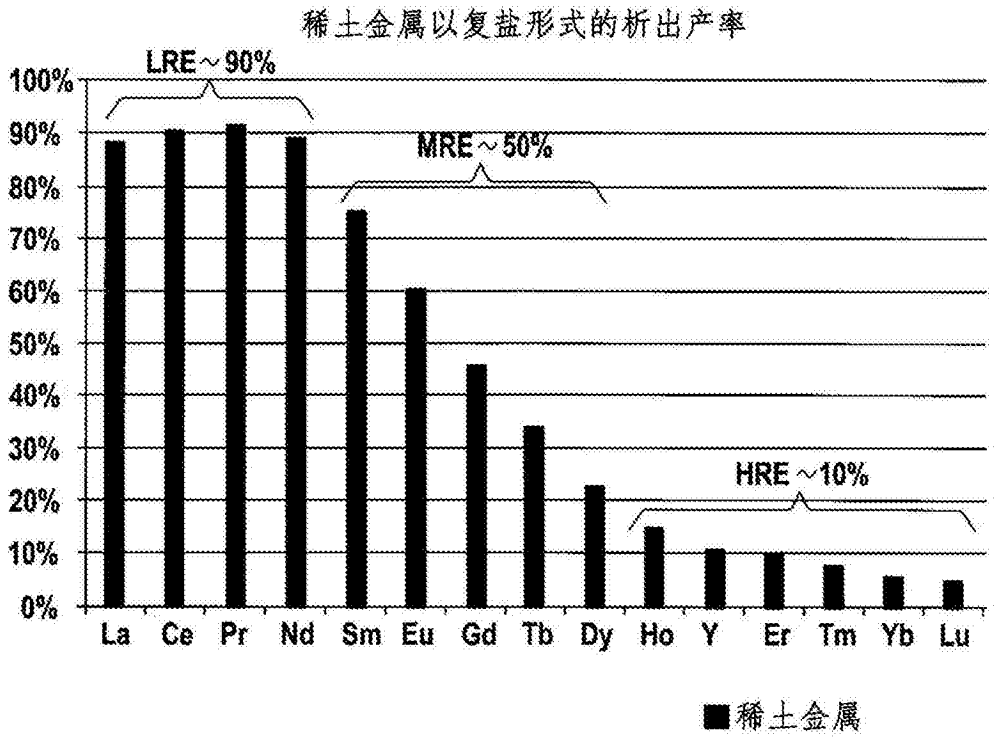

稀土金属以复盐形式的析出产率
LRE～90%
MRE～50%
HRE～10%
100%
90%
80%
70%
60%
50%
40%
30%
20%
10%
0%
La Ce Pr Nd Sm Eu Gd Tb Dy Ho Y Er Tm Yb Lu
稀土金属

图1

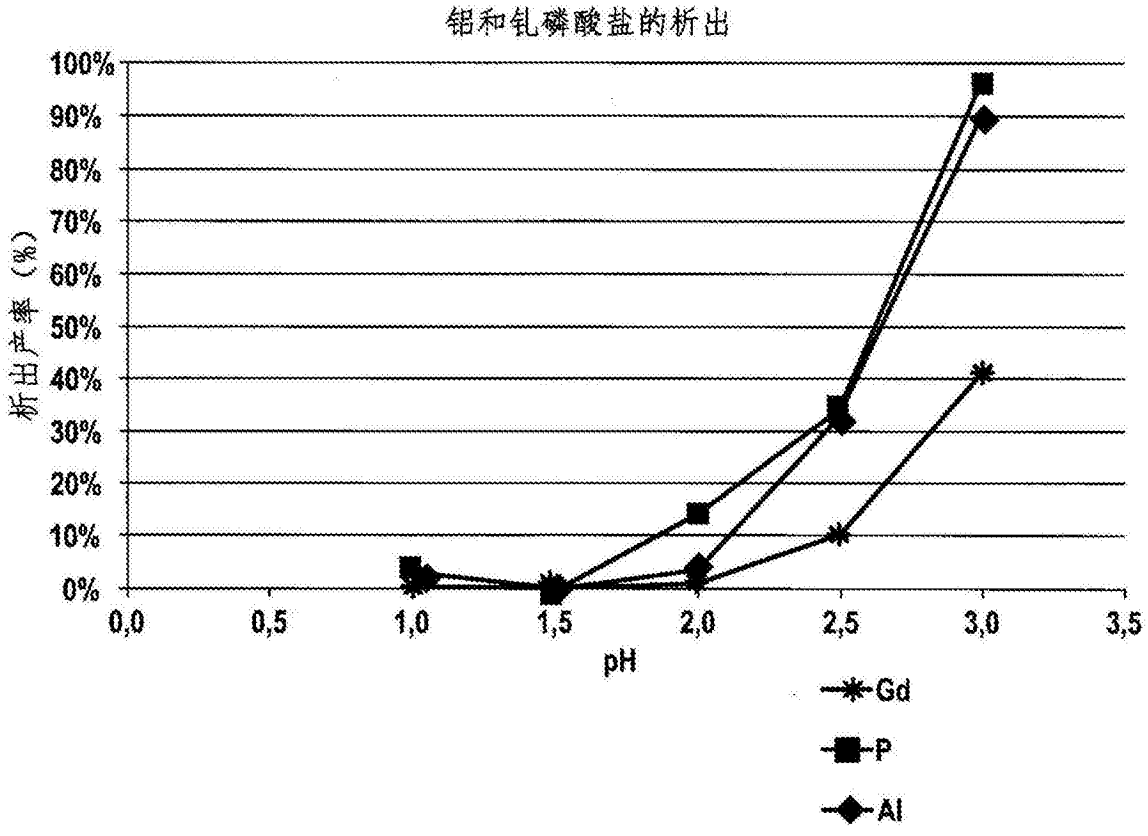

铝和钆磷酸盐的析出
析出产率（%）
100%
90%
80%
70%
60%
50%
40%
30%
20%
10%
0%
0,0 0,5 1,0 1,5 2,0 2,5 3,0 3,5
pH
Gd
P
Al

图2

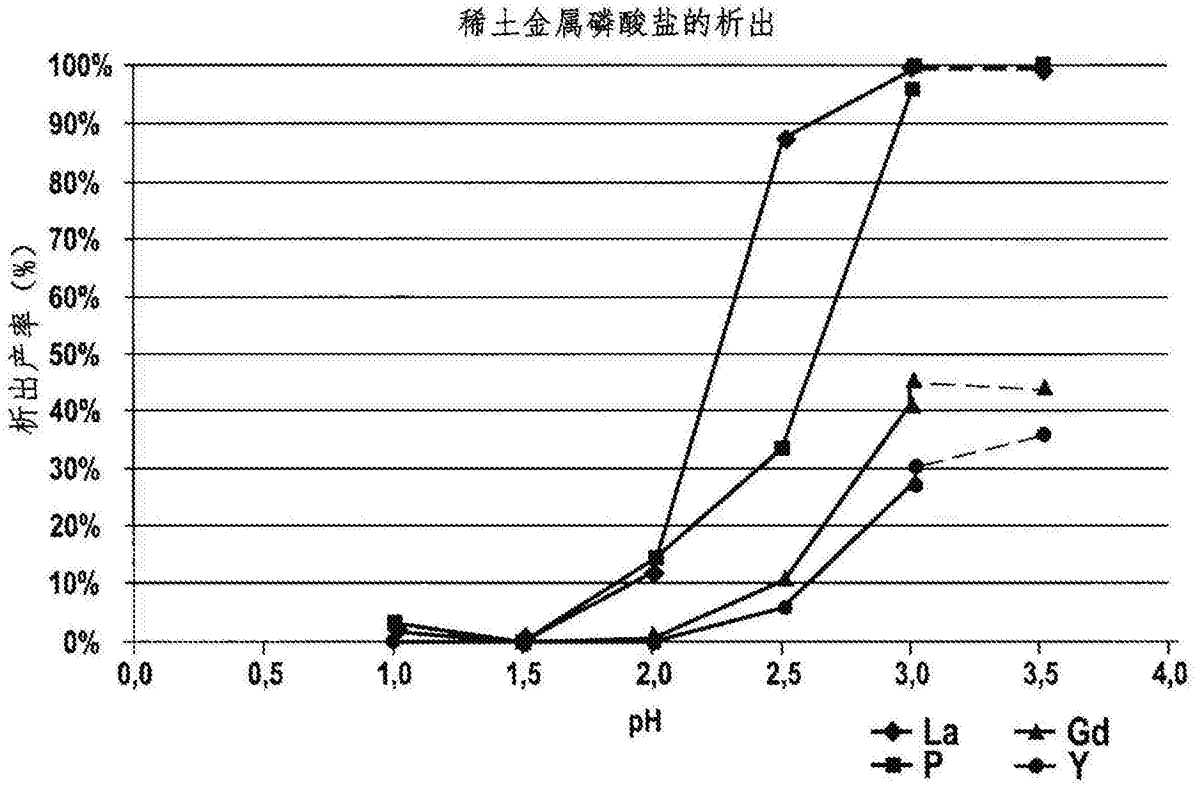

稀土金属磷酸盐的析出
析出产率（%）
100%
90%
80%
70%
60%
50%
40%
30%
20%
10%
0%
0,0
0,5
1,0
1,5
2,0
2,5
3,0
3,5
4,0
pH
La
Gd
P
Y

图3

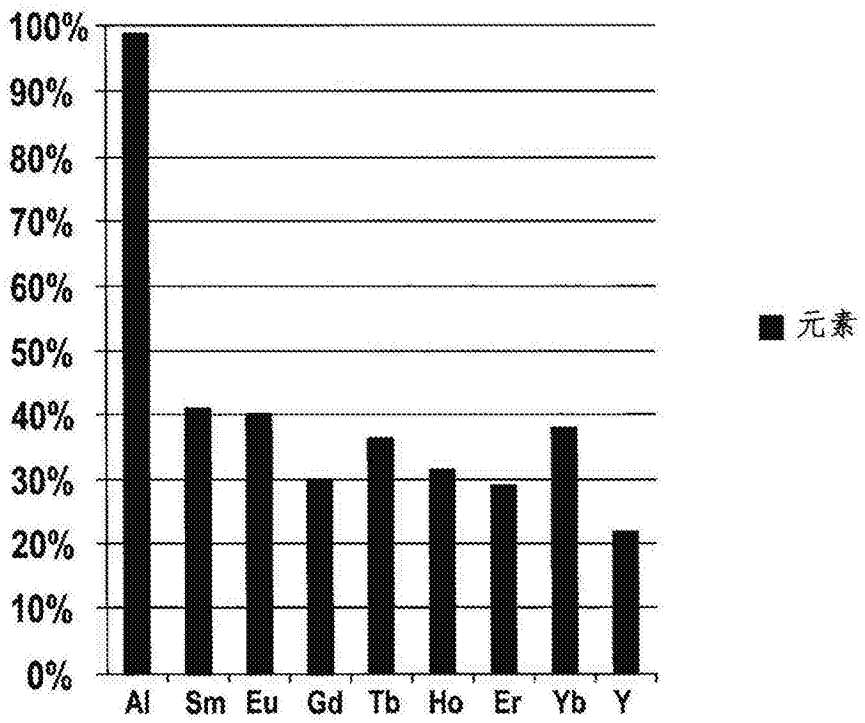

100%
90%
80%
70%
60%
50%
40%
30%
20%
10%
0%
Al
Sm
Eu
Gd
Tb
Ho
Er
Yb
Y
元素

图4

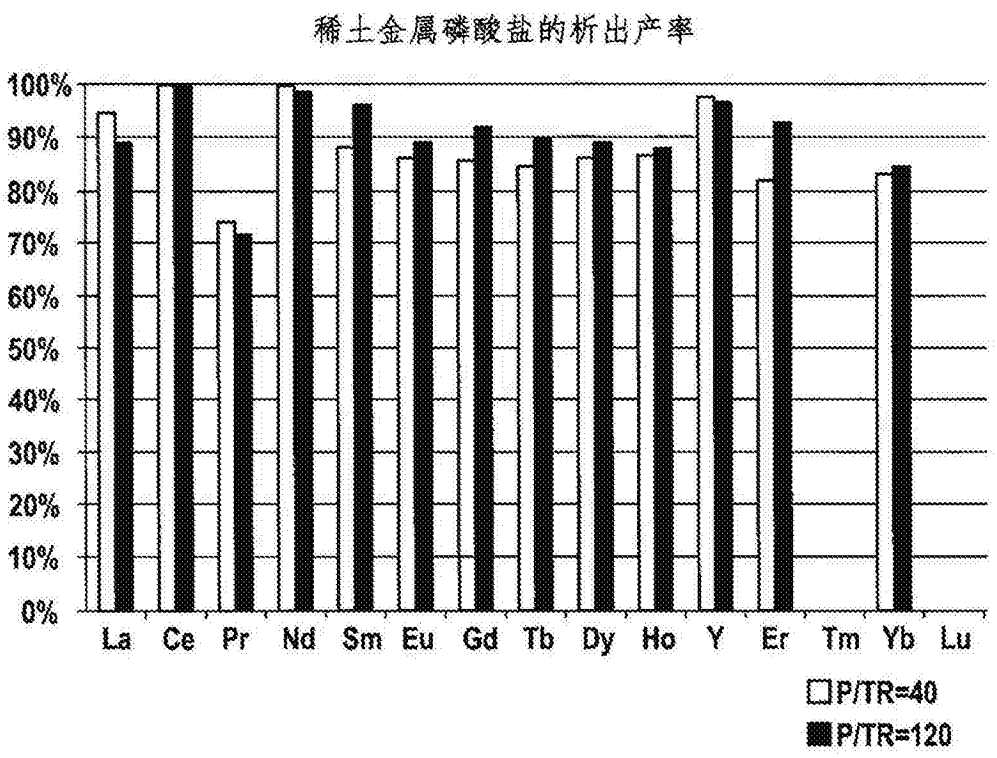

稀土金属磷酸盐的析出产率
100%
90%
80%
70%
60%
50%
40%
30%
20%
10%
0%
La Ce Pr Nd Sm Eu Gd Tb Dy Ho Y Er Tm Yb Lu
P/TR=40
P/TR=120

图5

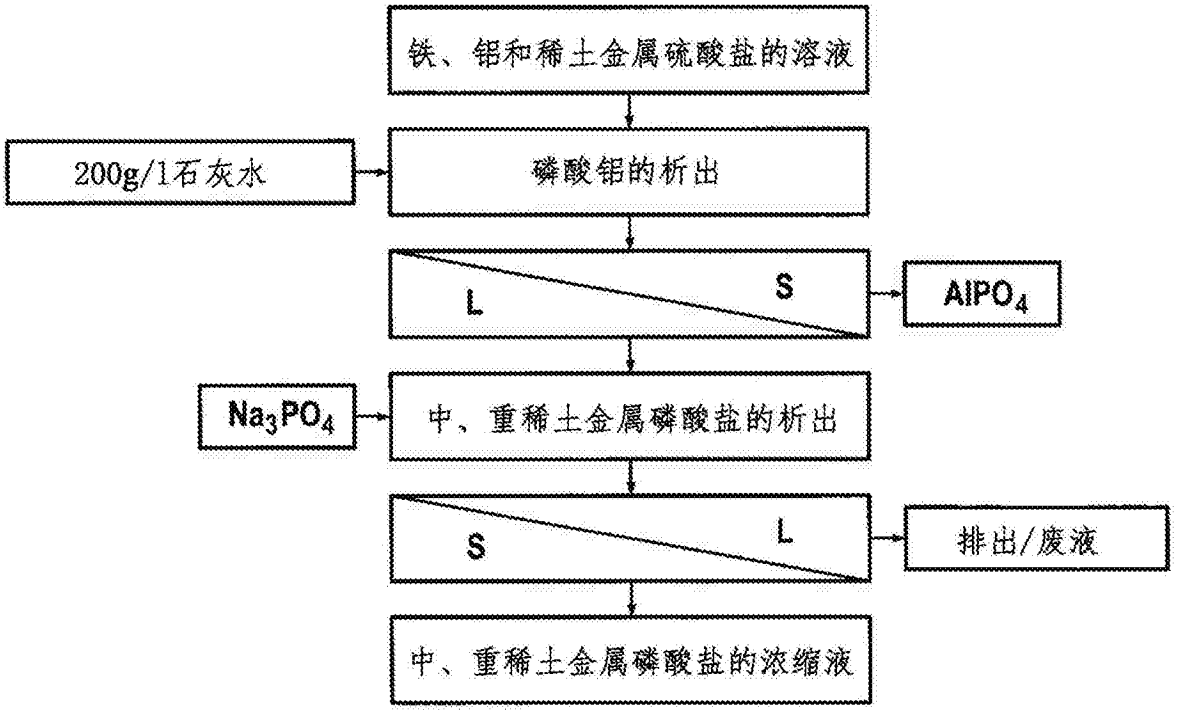

铁、铝和稀土金属硫酸盐的溶液
200g/l石灰水
磷酸铝的析出
L
S
AlPO4
Na3PO4
中、重稀土金属磷酸盐的析出
S
L
排出/废液
中、重稀土金属磷酸盐的浓缩液

图6

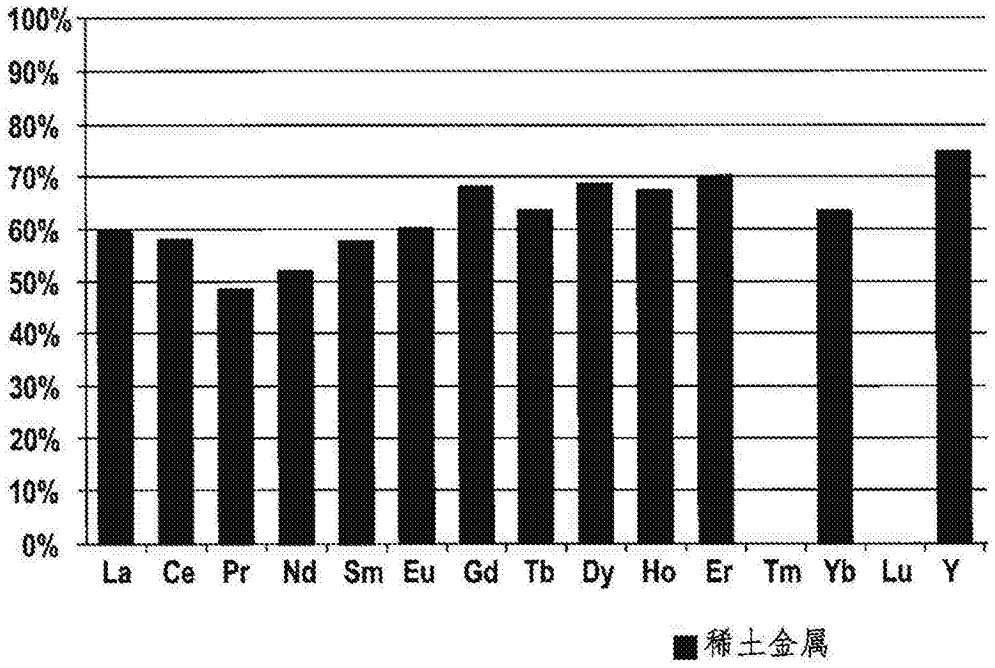

100%
90%
80%
70%
60%
50%
40%
30%
20%
10%
0%
La Ce Pr Nd Sm Eu Gd Tb Dy Ho Er Tm Yb Lu Y
稀土金属

图7

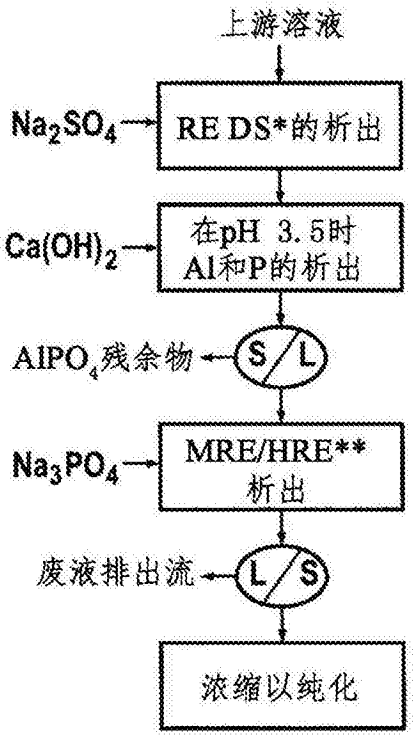

上游溶液
Na_2SO_4
RE DS*的析出
$Ca(OH)_2$
在pH 3.5时
Al和P的析出
$AlPO_4$残余物
S/L
Na_3PO_4
MRE/HRE**
析出
废液排出流
L/S
浓缩以纯化

图8

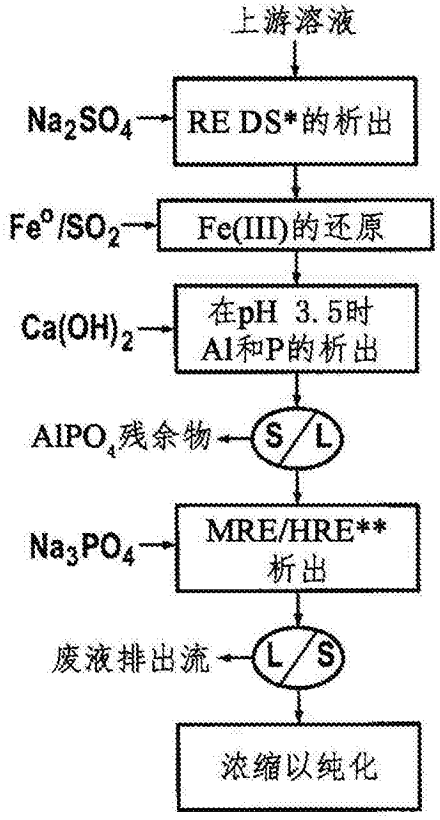

上游溶液
Na_2SO_4
RE DS*的析出
Fe^0/SO_2
Fe(III)的还原
$Ca(OH)_2$
在pH 3.5时
Al和P的析出
$AlPO_4$残余物
S/L
Na_3PO_4
MRE/HRE**
析出
废液排出流
L/S
浓缩以纯化

图9

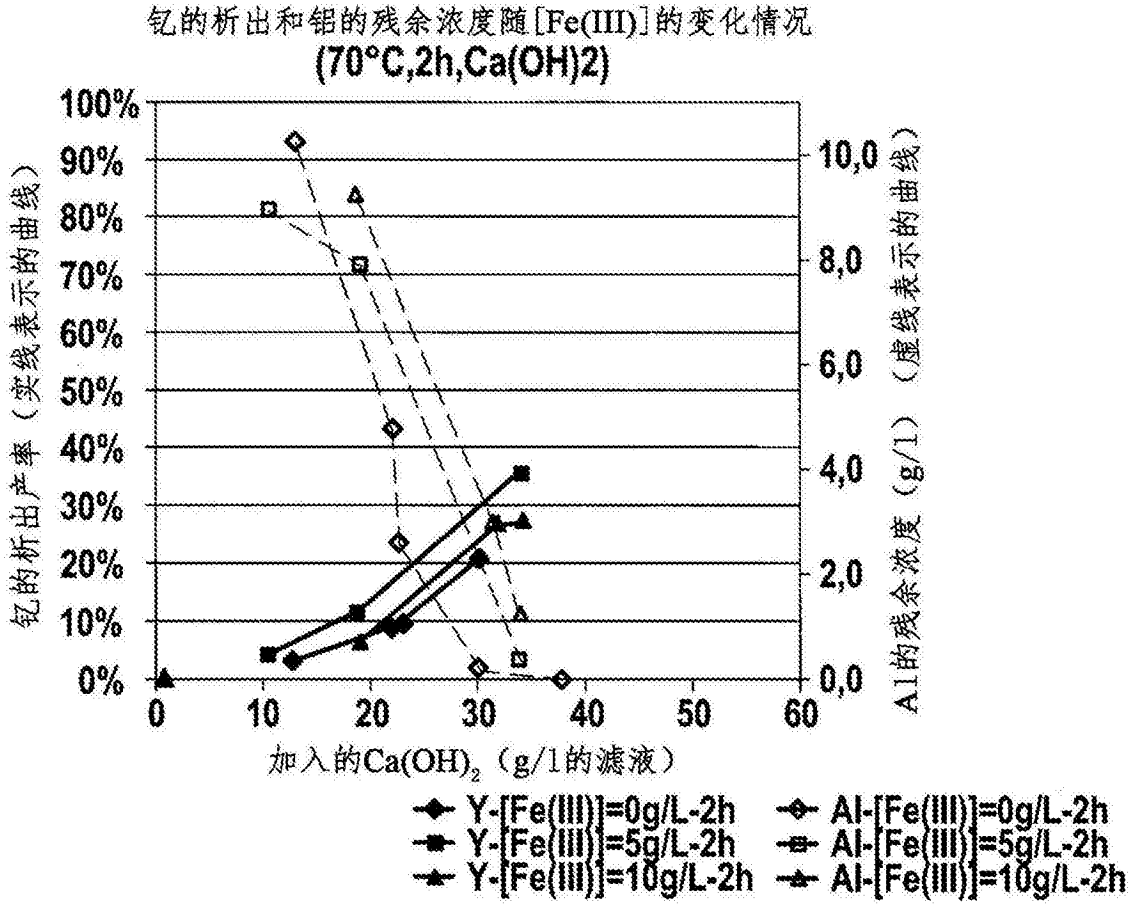

钇的析出和铝的残余浓度随[Fe(III)]的变化情况
(70°C,2h,Ca(OH)2)
钇的析出产率（实线表示的曲线）
Al的残余浓度（g/l）（虚线表示的曲线）
加入的Ca(OH)2（g/l的滤液）
100%
90%
80%
70%
60%
50%
40%
30%
20%
10%
0%
10,0
8,0
6,0
4,0
2,0
0,0
0
10
20
30
40
50
60
Y-[Fe(III)]=0g/L-2h
Y-[Fe(III)]=5g/L-2h
Y-[Fe(III)]=10g/L-2h
Al-[Fe(III)]=0g/L-2h
Al-[Fe(III)]=5g/L-2h
Al-[Fe(III)]=10g/L-2h

图10

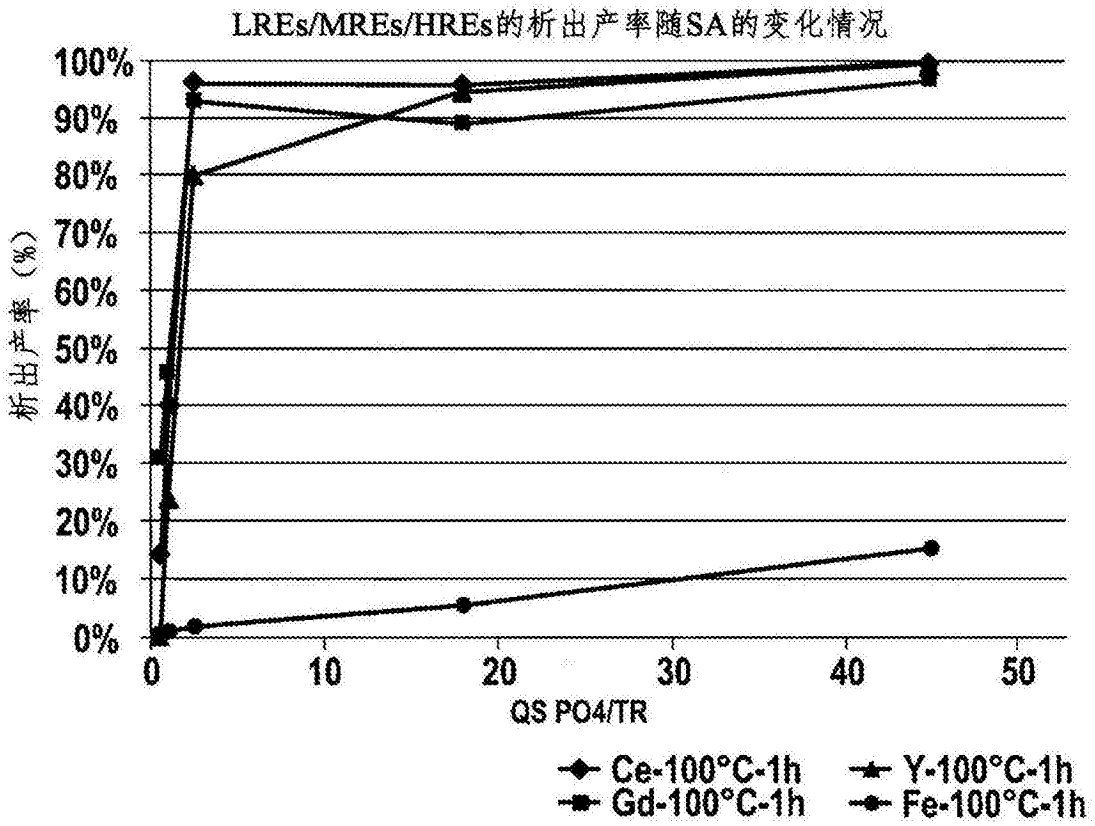

LREs/MREs/HREs的析出产率随SA的变化情况
析出产率（%）
100%
90%
80%
70%
60%
50%
40%
30%
20%
10%
0%
0
10
20
30
40
50
QS PO4/TR
Ce-100°C-1h
Y-100°C-1h
Gd-100°C-1h
Fe-100°C-1h

图11

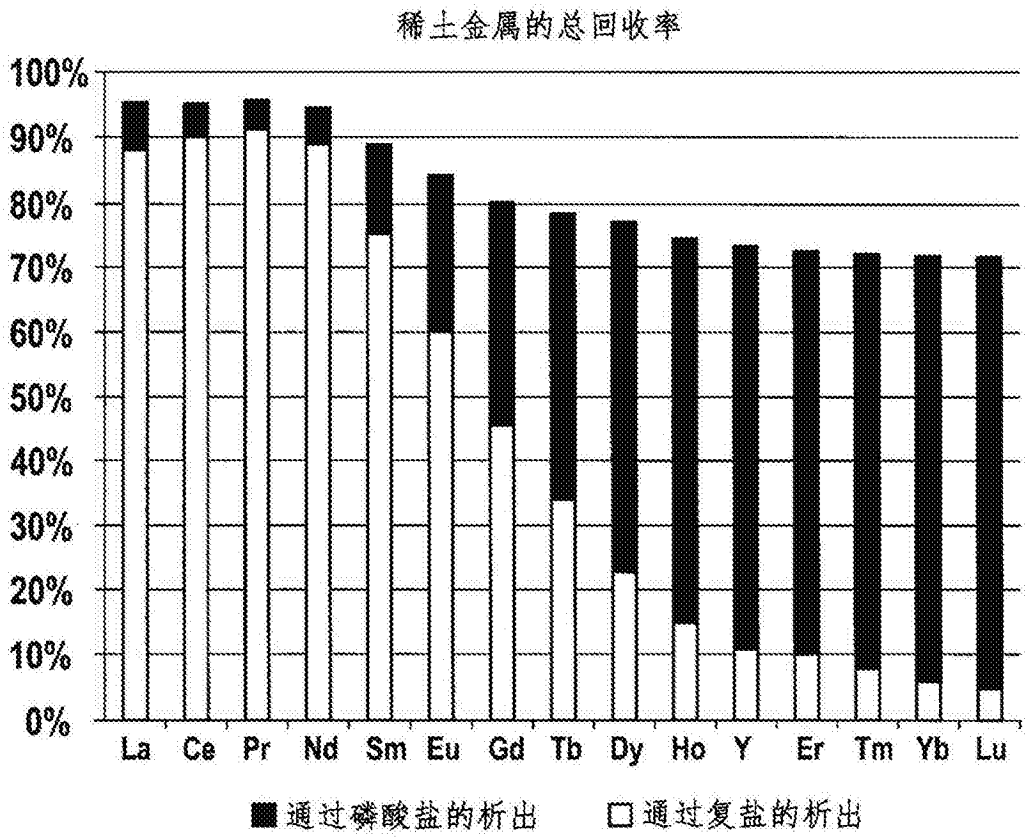

稀土金属的总回收率
100%
90%
80%
70%
60%
50%
40%
30%
20%
10%
0%
La Ce Pr Nd Sm Eu Gd Tb Dy Ho Y Er Tm Yb Lu
通过磷酸盐的析出
通过复盐的析出

图12