

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2016 年 12 月 22 日 (22.12.2016)



WIPO | PCT



(10) 国际公布号
WO 2016/202271 A1

- (51) 国际专利分类号:
C22B 7/00 (2006.01) C01F 7/04 (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2016/085976
- (22) 国际申请日: 2016 年 6 月 16 日 (16.06.2016)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
201510335198.3 2015 年 6 月 16 日 (16.06.2015) CN
- (71) 申请人: 有研稀土新材料股份有限公司 (GRIREM
ADVANCED MATERIALS CO., LTD.) [CN/CN]; 中国
北京市新街口外大街 2 号, Beijing 100088 (CN)。
- (72) 发明人: 黄小卫 (HUANG, Xiaowei); 中国北京市新
街口外大街 2 号, Beijing 100088 (CN)。 王强
(WANG, Qiang); 中国北京市新街口外大街 2 号,
Beijing 100088 (CN)。 徐阳 (XU, Yang); 中国北京
市新街口外大街 2 号, Beijing 100088 (CN)。 王金玉
(WANG, Jinyu); 中国北京市新街口外大街 2 号,
Beijing 100088 (CN)。 王良士 (WANG, Liangshi); 中
国北京市新街口外大街 2 号, Beijing 100088 (CN)。
冯宗玉 (FENG, Zongyu); 中国北京市新街口外大街
2 号, Beijing 100088 (CN)。 崔大立 (CUI, Dali); 中
国北京市新街口外大街 2 号, Beijing 100088 (CN)。
龙志奇 (LONG, Zhiqi); 中国北京市新街口外大街 2
号, Beijing 100088 (CN)。 赵娜 (ZHAO, Na); 中国北
京市新街口外大街 2 号, Beijing 100088 (CN)。

(74) 代理人: 北京康信知识产权代理有限公司
(KANGXIN PARTNERS, P.C.); 中国北京市海淀区
知春路甲 48 号盈都大厦 A 座 16 层, Beijing 100098
(CN)。

(81) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的国家保
护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG,
BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR,
CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB,
GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS,
JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU,
LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ,
NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA,
RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST,
SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ,
VC, VN, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的地区保
护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA,
RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ,
BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH,
CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE,
IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO,
RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM,
GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:

— 包括国际检索报告 (条约第 21 条(3))。

(54) Title: METHOD OF RECOVERING RARE EARTH, ALUMINUM AND SILICON FROM RARE EARTH-CONTAINING ALUMINUM-SILICON SCRAPS

(54) 发明名称: 从含稀土的铝硅废料中回收稀土、铝和硅的方法

(57) Abstract: Disclosed is a method of recovering a rare earth, aluminum and silicon from rare earth-containing aluminum-silicon scraps. The method comprises: S1, performing an acid leaching on the rare earth-containing aluminum-silicon scraps using an aqueous inorganic acid solution to obtain a silicon-rich slag and an acid leached solution containing a rare earth and aluminum element; S2, adding alkali into the acid leached solution containing the rare earth and aluminum element and controlling a pH value of the acid leached solution to a value from 3.5 to 5.2, performing a solid-liquid separation to obtain a deposit containing an aluminum hydroxide and a filter solution containing the rare earth; S3, reacting the deposit containing the aluminum hydroxide with a sodium hydroxide to obtain a sodium meta-aluminate solution and an aluminum-silicon slag, and preparing a rare earth compound product using a filter solution containing the rare earth. The method dissolves an aluminum and rare earth with acid and then via segmented alkaline transfer, deposits aluminum ions to obtain an aluminum hydroxide separate from rare earth ions, and then adds excessive amounts of sodium hydroxide to convert the aluminum hydroxide to a sodium meta-aluminate solution, thereby realizing high-efficiency recovery of both rare earth and aluminum while significantly reducing the consumption of sodium hydroxide and thus recovery cost.

(57) 摘要: 一种从含稀土的铝硅废料中回收稀土、铝和硅的方法。该方法包括: S1, 利用无机酸水溶液对含稀土的铝硅废料进行酸浸, 得到富硅渣以及含稀土和铝元素的酸浸液; S2, 向含稀土和铝元素的酸浸液中加入碱性物质并控制酸浸液的 pH 值为 3.5~5.2, 固液分离得到含氢氧化铝的沉淀和含稀土的滤液; S3, 用含氢氧化铝的沉淀与氢氧化钠反应得到偏铝酸钠溶液和铝硅渣, 并利用含稀土的滤液制备稀土化合物产品。上述方法将铝和稀土用酸溶解, 然后通过分段碱转, 先将铝离子沉淀得到氢氧化铝与稀土离子分离, 然后加入过量的氢氧化钠将氢氧化铝转化偏铝酸钠溶液, 实现稀土和铝同时高效回收利用, 而且大幅减少氢氧化钠用量, 降低了回收成本。

WO 2016/202271 A1

说明书

从含稀土的铝硅废料中回收稀土、铝和硅的方法

技术领域

本发明涉及稀土回收领域，具体而言，涉及一种从含稀土的铝硅废料中回收稀土、铝和硅的方法。

背景技术

稀土是镧系元素、钪和钇共 17 种元素的统称。稀土元素的应用领域非常广泛，可以用于制备荧光材料、稀土金属氢氧化物电池材料、电光源材料、永磁材料及催化材料等。随着稀土元素在各领域中应用的日益增加，稀土元素的消耗量也在日益增加。

稀土是发展高新技术产业、改造传统产业不可或缺的战略资源，从稀土分子筛生产过程产生的废渣、废旧石油裂化催化剂（废旧 FCC 催化剂）及一些其他的含稀土的铝废料、铝硅废料中回收有价的稀土元素，具有很好的社会和经济效益。目前从这些含稀土的铝硅废料中回收稀土的方法主要包括以下步骤：首先通过高浓度强酸酸浸将稀土元素和铝元素提取至酸浸液中，然后通过萃取分离或者向酸浸液中加入氢氧化钠，使铝元素形成偏铝酸钠，稀土元素形成氢氧化物沉淀，从而达到稀土回收的目的。例如，有报道采用酸共同浸取稀土和铝后，直接采用了 P507 萃取剂进行萃取，但在高浓度铝离子的背景下，萃取稀土的分离系数较低，且酸碱消耗量大。现有技术中也有采用硫酸方法直接回收稀土，稀土回收率达到 75% 以上，但该方法酸浸处理后的酸浸液中铝元素、硅元素与稀土元素同时大量浸出，易形成溶胶体系，且消耗大量强酸进行浸出造成回收成本增加，同时导致浸出液中余酸过高以及杂质元素众多，为后续分离造成困难。

由此可知，现有的含稀土的铝硅废料的回收处理方法均存在回收成本较高、回收效率较低的缺陷。基于此，有必要寻找一种低成本、高效率的回收处理方法。

发明内容

本发明的主要目的在于提供一种从含稀土的铝硅废料中回收稀土、铝和硅的方法，以解决现有技术中回收成本高、回收效率低的技术问题。

为了实现上述目的，根据本发明的一个方面，提供了一种从含稀土的铝硅废料中回收稀土、铝和硅的方法，该方法包括以下步骤：S1，利用无机酸水溶液对含稀土的铝硅废料进行酸浸，得到含稀土和铝元素的酸浸液以及富硅渣；S2，向含稀土和铝元素的酸浸液中加入碱性物质并控制酸浸液的终点 pH 值在 3.5~5.2 之间，得到浆液，对浆液进行固液分离，得到含氢氧化铝的沉淀和含稀土的滤液；S3，将含氢氧化铝的沉淀与氢氧化钠反应，得到偏铝酸钠溶液和铝硅渣；利用含稀土的滤液制备稀土化合物产品。

说明书

进一步地，在步骤 S1 中，控制反应过程的 pH 值为 0.1~2.5。

进一步地，步骤 S1 中，酸浸的温度为在 10~80℃，得到含稀土和铝的酸浸液终点的 pH 值为 0.5~2.0。

进一步地，在步骤 S1 中，无机酸水溶液为硫酸溶液、盐酸溶液或硝酸溶液。

进一步地，在步骤 S2 中，采用搅拌的方式向含稀土和铝的酸浸液中加入碱性物质进行沉淀反应，沉淀反应在 10~60℃ 温度下持续 0.5~8h，且沉淀反应终点的 pH 值为 4.0~4.8。

进一步地，在步骤 S3 中，加入的氢氧化钠的摩尔数与含氢氧化铝的沉淀中铝原子的摩尔数之比为 1:1~3:1；且含氢氧化铝的沉淀与氢氧化钠在 20~120℃ 温度下反应 0.5~8h。

进一步地，在步骤 S3 中，用含稀土的滤液制备稀土化合物产品的步骤包括：对含稀土的滤液进行萃取分离，得到负载稀土的有机相和萃余液；采用盐酸或硝酸对负载稀土的有机相进行反萃取，得到氯化稀土溶液或硝酸稀土溶液；或者向含稀土的滤液中加入碱性物质，并控制滤液的 pH 值在 6.0~9.5 范围内，得到稀土沉淀和废液。

进一步地，萃取分离过程中所采用的萃取剂为 P507、P204 或环烷酸；萃取剂需用稀释剂进行稀释，稀释后的萃取剂中萃取剂的体积含量为 10~60%。

进一步地，在 10~60℃ 温度下，采用搅拌的方式向含稀土的滤液中加入碱性物质反应 0.5~8h，并控制反应过程的 pH 值在 7.0~9.0 范围内，得到稀土沉淀和废液。

进一步地，碱性物质为有机碱性物质或无机碱性物质中的一种或多种，无机碱性物质为可溶性碳酸盐、可溶性碳酸氢盐、可溶性氢氧化物或氨水，优选氢氧化钠、碳酸钠和碳酸氢钠中的至少一种。

进一步地，当含稀土的铝硅废料中铝硅质量比大于 1:1 时，在步骤 S1 之前，增加对含稀土的铝硅废料中的铝进行初步回收的步骤，初步回收的步骤包括：将含稀土的铝硅废料与氢氧化钠反应，固液分离得到偏铝酸钠溶液和初步回收铝后的含稀土的硅铝废料。

进一步地，按照氢氧化钠的摩尔数与含稀土的铝硅废料中铝原子的摩尔数之比为 1:1~3:1，将含稀土的铝硅废料与氢氧化钠在 20~120℃ 温度下反应 0.5~8h。

根据本申请的另一面，还提供了一种从含稀土的铝硅废料中回收稀土、铝和硅的方法，方法包括以下步骤：S1，利用无机酸水溶液对含稀土的铝硅废料进行酸浸，得到富硅渣以及含稀土和铝元素的酸浸液；S2，向含稀土和铝元素的酸浸液中加入碱性物质并控制酸浸液的终点 pH 值在 6.0~9.5，过滤得到氢氧化稀土和氢氧化铝的混合沉淀物；以及 S3，将氢氧化稀土和氢氧化铝的混合沉淀物与氢氧化钠反应，得到偏铝酸钠溶液和氢氧化稀土沉淀。

进一步地，步骤 S1 中，酸浸的温度为 10~80℃，得到含稀土和铝的酸浸液终点的 pH 值为 0.5~2.0。

说明书

进一步地，在步骤 S1 中，无机酸水溶液为硫酸溶液、盐酸溶液或硝酸溶液。

进一步地，在步骤 S2 中，在 10~60℃ 温度下，采用搅拌的方式向含稀土和铝元素的酸浸液中加入碱性物质反应 0.5~8h，并控制所述反应过程的 pH 值在 7.0~9.0 范围内。

进一步地，碱性物质为有机碱性物质或无机碱性物质中的一种或多种，无机碱性物质为可溶性碳酸盐、可溶性碳酸氢盐、可溶性氢氧化物或氨水，优选无机碱性物质为氢氧化钠、碳酸钠和碳酸氢钠中的至少一种。

进一步地，在步骤 S3 中，加入的所述氢氧化钠的摩尔数与所述含氢氧化铝的沉淀中铝原子的摩尔数之比为 1:1~3:1；且所述含氢氧化铝的沉淀与所述氢氧化钠在 20~120℃ 温度下反应 0.5~8h。

进一步地，在步骤 S3 中，所述氢氧化稀土沉淀采用盐酸、硝酸或硫酸进行溶解得到稀土盐溶液，优选对稀土盐溶液进行萃取提纯。

进一步地，当含稀土的铝硅废料中铝硅质量比大于 1:1 时，在步骤 S1 之前，增加对含稀土的铝硅废料中的铝进行初步回收的步骤，初步回收的步骤包括：将含稀土的铝硅废料与氢氧化钠反应，固液分离得到偏铝酸钠溶液和初步回收铝后的含稀土的硅铝废料。

进一步地，在初步回收的步骤中，按照氢氧化钠的摩尔数与含稀土的铝硅废料中铝原子的摩尔数为 1:1~3:1 的比例，将含稀土的铝硅废料与氢氧化钠在 20~120℃ 温度下反应 0.5~8h。

应用本发明的技术方案，通过向酸浸液中加入碱性物质来控制酸浸液的 pH 值在 3.5~5.2 的范围内，使得稀土离子仍以离子的形式存在于酸浸液中，而铝离子形成氢氧化铝存在于沉淀中。不仅实现了稀土元素与铝硅元素的有效分离，而且减少了碱性物质的用量。此外，由于含氢氧化铝的沉淀中大量含稀土的滤液被过滤除去，即酸浸液中大量的水相溶剂被过滤除去，而此时将含氢氧化铝的沉淀与氢氧化钠反应，大大减少用于制备偏铝酸钠所需的氢氧化钠的量，从而使总碱消耗量能降低 80% 以上，降低了回收成本。

具体实施方式

需要说明的是，在不冲突的情况下，本申请中的实施例及实施例中的特征可以相互组合。下面将结合实施例来详细说明本发明。

如背景技术所提到的，现有回收稀土的方法存在回收成本高的问题。为了改善上述状况，在本发明一种典型实施方式中，提供了一种从含稀土的铝硅废料中回收稀土、铝和硅的方法，该方法包括以下步骤：S1，利用无机酸水溶液对含稀土的铝硅废料进行酸浸，得到含稀土和铝的酸浸液和富硅渣；S2，向含稀土和铝的酸浸液中加入碱性物质并控制含稀土和铝的酸浸液的 pH 值为 3.5~5.2，得到浆液，对浆液进行固液分离，得到含氢氧化铝的沉淀和含稀土的滤液；S3，用含氢氧化铝的沉淀与氢氧化钠反应，得到偏铝酸钠溶液和铝硅渣；并利用含稀土的滤液制备稀土化合物产品。

说明书

本发明所提供的回收方法中，无机强酸水溶液可以将含稀土的铝硅废料中以稳定固相形式存在的稀土元素和铝元素转化为可溶性的盐溶于酸浸液中，而大部分的硅保留在渣中，从而实现稀土元素和铝元素与硅元素的有效分离，并且实现硅的有效回收。在此基础上，向酸浸液中加入碱性物质，并将酸浸液的 pH 值控制在 3.5~5.2 范围内，使酸浸液中的铝离子转化为氢氧化铝沉淀，而稀土离子仍保留在酸浸液中，进而使稀土离子与铝离子分离；并将得到的含氢氧化铝的沉淀与氢氧化钠反应形成偏铝酸钠溶液，并副产少量的铝硅渣。该方法将铝和稀土用酸溶解，然后通过分段碱转，先将铝离子沉淀得到氢氧化铝与稀土离子分离，然后加入过量的氢氧化钠将氢氧化铝转化偏铝酸钠溶液，实现稀土和铝同时高效回收利用，而且大幅减少氢氧化钠用量，降低了回收成本。

相比于直接向酸浸液中加入过量氢氧化钠形成可溶性偏铝酸钠与稀土富集物的方法而言，本发明的回收方法中，通过向酸浸液中加入碱性物质来控制酸浸液的 pH 值在 3.5~5.2 的范围内，使得稀土离子仍以离子的形式存在于酸浸液中，而铝离子形成氢氧化铝存在于沉淀中。不仅实现了稀土元素与铝硅元素的有效分离，而且减少了碱性物质的用量。此外，由于含氢氧化铝的沉淀中大量含稀土的滤液被过滤除去，即酸浸液中大量的水相溶剂被过滤除去，而此时将含氢氧化铝的沉淀与氢氧化钠反应，大大减少制备偏铝酸钠所需的氢氧化钠的量，从而使总碱消耗量能降低 80%以上，降低了回收成本。

同时，与向酸浸液中加入碱性物质来控制酸浸液的 pH 值，使得铝离子形成氢氧化铝沉淀，而稀土离子仍以离子的形式存在于酸浸液中相比，本发明的回收方法在加碱性物质时，通过控制 pH 值的范围使铝离子和稀土离子形成沉淀混合物，不仅减少了用来沉淀的碱性物质的用量；而且得到的含氢氧化铝和氢氧化稀土沉淀混合物中大量水相也被过滤除去，后续加入的氢氧化钠只需与其中的氢氧化铝反应即可生成偏铝酸钠溶液，进一步减少了氢氧化钠的用量，总碱消耗量能降低 85%以上，大大降低了回收成本。

在将上述含稀土的铝硅废料进行酸浸的过程中，只要能使稀土元素和铝元素转化为可溶性盐被分离出来，具体的操作工艺可以在现有技术的基础上进行适当调整。在本发明一种优选的实施例中，在上述步骤 S1 中，加入的无机酸水溶液中氢离子的浓度为 1~12mol/L，控制反应过程 pH 值为 0.1~2.5。控制反应过程 pH 值为 0.1~2.5，不容易造成局部酸度过高，具有稀土元素和铝元素浸出率高，且抑制硅的浸出率的效果。

上述酸浸步骤中，只要是有利于稀土离子和铝离子从废料中分离出来的方式均适用于本发明。在一种优选的实施例中，上述步骤 S1 中酸浸反应采用搅拌浸出的方式或堆浸的方式进行浸出。在实际生产中，根据各企业对含稀土的铝硅废料的处理周期及回收装置的设置的不同，采用搅拌浸出能够有助于提到浸出速率，加快回收周期；而采用堆浸的方式可以减少废料的实际占用面积，在延长反应时间的情况下可以达到与搅拌浸出同样的效果，还可以降低运行过程中能源的消耗量。

在本发明又一种优选的实施例中，当酸浸反应采用搅拌浸出的方式时，搅拌浸出的时间为 3~12h；当酸浸反应采用堆浸的方式时，堆浸的时间为 24h~72h。由于搅拌浸出的方式具有

说明书

浸出速率快的优势，因而将搅拌时间控制在 3~12h 之内即可实现对废料中的稀土元素和铝硅元素的浸出。而堆浸的方式浸出速率相对较慢，因而将堆浸的时间控制在 24h~72h 范围内同样能够实现对废料中的稀土元素和铝硅元素的浸出。

在上述酸浸的步骤中，酸浸反应的具体温度以及反应终点的 pH 值以使废料中的稀土元素和铝硅元素的尽可能多地浸出为准。在本发明一优选的实施例中，上述酸浸反应的温度为 10~80℃，得到的酸浸液的终点 pH 值为 0.5~2.0。将酸浸反应的温度控制在 10~80℃ 范围内，酸浸反应终点的 pH 值，即得到酸浸液的 pH 值控制在 0.5~2.0 范围内具有铝、稀土浸出率较高而硅浸出率较低的有益效果。更优选地，上述酸浸反应的温度为 20~40℃；酸浸反应终点的 pH 值为 0.8~1.5。在上述酸浸反应条件下，能够使得提高铝、稀土浸出率并降低硅浸出率具有更好的效果。

本发明上述的方法中，酸浸时采用的无机强酸只要能够与含稀土的铝硅废料中的稀土元素、铝元素以及硅元素反应，形成可溶性盐即可。在一种优选的实施方式中，上述步骤 S1 中，无机强酸水溶液包括但不限于硫酸溶液、盐酸溶液或硝酸溶液。更优选地，上述无机强酸水溶液为氢离子的浓度为 6~10mol/L 的盐酸溶液。氢离子的浓度为 6~10mol/L 的盐酸溶液相比其他无机浓度以及其他种类的无机强酸溶液，具有提高稀土特别是铈的浸出率更好的优点。

向上述酸浸液中加入碱性物质进行沉淀反应的过程中，本领域技术人员可以在现有技术的基础上，通过对具体的操作工艺进行适当调整，来达到仅使酸浸液中的铝离子形成沉淀，而稀土离子仍保留在溶液中的目的。在一种优选的实施例中，在上述步骤 S2 中，采用搅拌的方式向酸浸液中加入碱性物质进行沉淀反应，沉淀反应在 10~60℃ 温度下持续 0.5~8h，且沉淀反应终点的 pH 值为 4.0~4.8。向酸浸液中加入碱性物质后，将体系的反应条件控制在上述范围时，铝离子能够有效地形成沉淀，有利于使稀土元素与铝元素相对充分地分离，不仅极大地提高稀土元素与铝元素的分离效率，而且也方便后续铝元素通过形成偏铝酸钠回收利用的过程中对氢氧化钠的消耗，降低了回收成本。

在本发明另一种优选的实施例中，上述步骤 S2 中，采用搅拌的方式向酸浸液中加入碱性物质进行沉淀反应，沉淀反应在 20~40℃ 温度下持续 2~4h，且沉淀反应终点的 pH 值为 4.0~4.8。采用搅拌的方式向酸浸液中加入碱性物质，并将沉淀反应体系的反应条件控制在上述范围时，铝离子能够更有效地形成沉淀，有利于使稀土元素与铝元素更充分地分离，更有利于提高稀土元素与铝元素的分离效率，有效避免后续分离的繁琐步骤，降低了回收成本。

将上述含氢氧化铝的沉淀与氢氧化钠反应的过程中，本领域技术人员能够在现有工艺条件的基础上对具体的操作工艺进行适当改进，以将含氢氧化铝的沉淀中的铝元素再度转化为可溶性偏铝酸钠。在一种优选的实施方式中，上述步骤 S3 中，加入的氢氧化钠的摩尔数与含氢氧化铝的沉淀中铝原子的摩尔数之比为 1:1~3:1；且含氢氧化铝的沉淀与氢氧化钠在 20~120℃ 温度下反应 0.5~8h。更优选地，加入的氢氧化钠的摩尔数与含氢氧化铝的沉淀中铝原子的摩尔数之比为 1.5:1~2:1；且含氢氧化铝的沉淀与氢氧化钠在 50~80℃ 温度下反应 1~4h。

说明书

在上述优选的实施例中，在尽量减少碱用量、节约成本的前提下，将含氢氧化铝的沉淀与氢氧化钠反应后，控制氢氧化钠的用量浓度在上述范围，有利于使沉淀中的铝元素充分转化为偏铝酸钠。

利用上述方法，可以有效地将稀土元素从铝硅废料中分离出来，得到的含稀土的滤液可以直接用于当作稀土原料使用，制备单一的稀土化合物或混合稀土化合物。其中，混合稀土化合物是指不同种类的稀土离子与盐酸或硝酸的酸根离子相结合形成的混合盐，单一稀土化合物是指单一种类的稀土离子与盐酸或硝酸的酸根离子相结合形成的盐。

在一种优选的实施方式中，上述步骤 S3 中，用含稀土的滤液制备含稀土化合物的物质的步骤包括：对含稀土的滤液进行萃取分离提纯，得到负载稀土的有机相和萃余液；然后采用盐酸或硝酸对负载稀土的有机相进行反萃取，得到氯化稀土溶液或硝酸稀土溶液；或者向含稀土的滤液中加入碱性物质，并控制滤液的 pH 值在 7.0~9.0 范围内，得到稀土沉淀和废液。根据不同的目的，将含稀土的滤液提纯并制备成应用需要的各种形态的稀土产品，包括稀土溶液或稀土沉淀物，从而实现对稀土元素的再利用。此外，萃余液或沉淀废液可以重新作为调浆水或经后续处理达标后排放。

在采用萃取分离方法得到氯化稀土溶液的步骤中，本发明优选采用酸性磷类萃取剂 P507、P204 或环烷酸；萃取剂在使用之前，还包括用稀释剂对萃取剂进行稀释，得到混合有机相的步骤，其中，稀释剂为煤油、磺化煤油、溶剂油、烷烃中的至少一种，煤油作为稀释剂具有成本低、两相分层好的效果，因此，优选为煤油；混合有机相中萃取剂的体积含量为 10%~60%，根据滤液中稀土含量多少调整萃取剂体积含量，含量越高，稀土萃取能力越大，生产效率增大，但太高，粘度增大，两相分层难，而且稀土反萃难度增加，酸耗量增加，为了保证稀土萃取率大于 99%，且兼顾效率和成本，优选为 30%-50%；有机相与水相混合相比（有机相 O/水相 A，体积比）为 0.5-2，萃取级数为 2-8 级，相比和级数增加，稀土萃取率增加，但有机相稀土负载浓度降低，萃取效率降低。采用盐酸或硝酸对负载稀土的有机相进行反萃取，控制反萃酸浓度为 2-6mol/L，得到的反萃液中的稀土浓度达到 100~300g/L，为了提高稀土反萃率并降低酸用量，采用 2-8 级逆流反萃。

采用酸性萃取剂富集回收稀土方法的特点：1）由于 P507、P204 等对稀土与钙、镁、钠、硅的萃取能力不一样，通过调整萃取剂浓度、萃取相比及级数，可以使稀土全部萃取到有机相中，而钙、镁、钠等杂质留在水相中，实现稀土的提纯，而且在稀土浓度低于 15g/L 以下，可以直接采用非皂化 P204 萃取，不需要氨皂化、液碱皂化，大幅度降低材料消耗，环境友好；2）经过萃取反萃，可以将低浓度稀土富集 20-50 倍，得到的高浓度稀土溶液，作为制备 FCC 催化剂的原料，或作为产品出售，省去了碱性沉淀剂，成本大幅度降低。

当采用使稀土沉淀的方法制备稀土产品时，沉淀反应的具体工艺条件可在现有的使稀土沉淀的工艺条件的基础上进行适当调整得到。在本发明一优选的实施例中，在 10~60℃ 温度下，采用搅拌的方式向含稀土的滤液中加入碱性物质反应 0.5~8h，并控制反应过程的 pH 值在

说明书

7.0~9.0 范围内，得到稀土沉淀和废液。在上述沉淀反应条件下将保留在滤液中稀土尽可能多地转化为稀土沉淀，从而获得较高的稀土回收率。沉淀法的特点是设备比较简单，投资少。

在本发明一种更优选的实施例中，上述得到稀土沉淀的步骤包括：在 20~40℃ 温度下，采用搅拌的方式向含稀土的滤液中加入碱性物质反应 1~2h，并控制所述反应过程的 pH 值在 7.0~9.0 范围内，得到稀土沉淀和废液。在上述工艺条件下得到的稀土沉淀中稀土的回收率更高。

同样地，上述使稀土沉淀的步骤中对加入的碱性物质的具体种类并无特殊要求，无论是有机碱还是无机碱都适用于本发明，只要加入的一种或几种碱性物质能够使滤液中的稀土元素沉淀下来即可。在本发明中，优选加入的无机碱性物质为可溶性碳酸盐、可溶性碳酸氢盐、可溶性氢氧化物或氨水。

本发明的上述方法适用于任意的含稀土的铝硅废料，优选这些含稀土的铝硅废料包括但不限于稀土型分子筛生产过程中产生的废渣、废 FCC 催化剂、汽车尾气废催化剂和含稀土的特种陶瓷废料。在本发明又一种优选的实施例中，当所述含稀土的铝硅废料中铝硅的质量比大于 1:1 时，在步骤 S1 之前，上述方法还包括，对含稀土的铝硅废料中的铝进行初步回收的步骤，初步回收的步骤包括：将含稀土的铝硅废料与氢氧化钠反应，得到偏铝酸钠溶液和初步回收铝后的含稀土的硅铝废料；其中，初步回收的步骤中铝的回收率为 30~80%。

由于氢氧化钠水溶液可以将含稀土的铝硅废料中以稳定固相形式存在的铝元素和少量硅元素转化为可溶性的盐溶于碱浸出液中，而稀土则留在固相渣中。在此基础上，向含稀土渣中加入无机强酸水溶液，通过反应可以将含稀土渣中的稀土溶解进入溶液，大部分硅元素以固相的形式进一步被分离出来。因而，上述优选实施例通过将含稀土的铝硅废料中的铝元素与氢氧化钠先形成可溶性含铝溶液实现对铝的初步回收，而将稀土元素留在回收铝后的废料中，由于铝硅废料中大量的铝经碱浸过滤得到有价值的偏铝酸钠溶液，再向回收铝后的含稀土的铝硅废料中加入无机强酸进行溶解时，能大大减少用于溶解铝而消耗的酸，并使稀土浸出液中的铝大幅度减少，简化了后续稀土与铝分离的难度，从而大幅度减少化工材料单耗，降低回收成本。

上述优选实施例中，将含稀土的铝硅废料进行氢氧化钠反应，便能够将大部分的铝元素转化为可溶性盐，从而将铝元素初步分离出来。在将上述铝初步回收的步骤中，本领域技术人员可以在现有技术的基础上合理选择具体的操作工艺，以使铝元素转化为可溶性盐被分离出来。在一种优选的实施方式中，按照氢氧化钠的摩尔数与含稀土的铝硅废料中铝原子的摩尔数之比为 1:1~3:1 的比例，将含稀土的铝硅废料与氢氧化钠在 20~120℃ 温度下反应 0.5~8h，得到偏铝酸钠溶液和含稀土滤渣的混合物。上述铝元素的初步回收过程中，采用上述比例的氢氧化钠在上述温度条件下反应上述时间长度，便于使铝元素充分反应形成偏铝酸钠溶于液相，从而有利于后续铝元素与稀土元素的进一步分离。

在本发明一种更优选的实施例中，按照氢氧化钠的摩尔数与含稀土的铝硅废料中铝原子

说明书

的摩尔数之比为 1.5:1~2:1, 将含稀土的铝硅废料与氢氧化钠在 50~80℃温度下反应 1~4h, 得到偏铝酸钠溶液和含稀土滤渣的混合物。将铝元素的初步回收步骤的工艺参数设置在上述范围, 有利于兼顾稀土的回收成本和回收率。将含稀土的铝硅废料与氢氧化钠进行反应的过程中, 优选采用机械搅拌的方式使铝元素充分地浸出, 从而使后续稀土元素与铝元素的分离更容易。

上述方法中, 将含稀土的铝硅废料进行强酸酸浸, 便能够将大部分的稀土元素转化为可溶性盐, 从而将稀土元素分离出来。为了进一步提到所处理的含稀土的铝硅废料中的稀土元素和铝元素的回收效率, 在本发明一种优选的实施例中, 在上述步骤 S1 之前, 还包括对含稀土的铝硅废料进行预处理的步骤; 预处理的步骤包括破碎、研磨、洗涤及热处理中的一种或多种。

通过热处理, 可以去除废料中残余的有机物, 使稀土元素在后期的酸浸过程中更加容易被浸出。另外, 热处理的条件下, 有利于改变废料的结构, 使稀土元素更容易浸出, 进而有利于提高稀土元素的回收率。通过破碎和研磨, 能够增加铝硅废料与无机强酸水溶液的接触面积, 从而提高废料中稀土元素的浸出速度。通过洗涤有利于去除废料表面携带的杂质, 从而有利于防止这些杂质进入酸浸液中影响最终稀土富集物的纯度。优选地, 洗涤步骤中, 洗涤剂为表面活性剂水溶液, 表面活性剂包括但不限于阴离子型直链烷基苯磺酸盐、非离子型表面活性剂或 Na_2SO_3 ; 优选地, 热处理步骤中, 热处理温度为 200~550℃, 热处理时间为 0.5~4h; 优选地, 破碎或研磨过程中, 将上述铝硅废料处理为粒径 10 μm ~2mm 的颗粒。

在上述步骤 S1 中, 将含稀土的铝硅废料进行无机强酸酸浸, 便能够将大部分的稀土元素转化为可溶性盐, 从而将稀土元素分离出来。为了进一步提高稀土元素和铝元素的浸出率, 在本发明一种优选的实施例中, 在利用无机强酸水溶液对含稀土的铝硅废料中进行酸浸反应之前, 还包括对含稀土的铝硅废料进行调浆, 得到固液混合浆料的步骤。将含稀土的铝硅废料先进行调浆, 使得废料中部分可溶物以溶液的形式与无机强酸反应, 这样利于提高酸浸速率和效率。在本发明又一种更优选的实施例中, 调浆得到的固液混合浆料中液固比为 3.0~6.0L:1kg。将固液混合浆料中液固比控制在 3.0~6.0L:1kg 的范围内, 酸浸速率更快, 稀土和铝离子的浸出效果更高。

在本发明另一种典型的实施方式中, 还提供了一种从含稀土的铝硅废料中回收稀土、铝和硅的方法, 方法包括以下步骤: S1, 利用无机酸水溶液对含稀土的铝硅废料进行酸浸, 得到富硅渣以及含稀土和铝元素的酸浸液; S2, 向含稀土和铝元素的酸浸液中加入碱性物质并控制酸浸液的终点 pH 值在 6.0~9.5, 过滤得到氢氧化稀土和氢氧化铝的混合沉淀物; 以及 S3, 将氢氧化稀土和氢氧化铝的混合沉淀物与氢氧化钠反应, 得到偏铝酸钠溶液和氢氧化稀土沉淀。

上述从含稀土的铝硅废料中回收稀土、铝和硅的方法, 通过向酸浸液中添加碱性物质并控制终点的调 pH 在 6.0~9.5 范围内, 使得稀土与铝共同沉淀形成混合沉淀物, 然后再加碱将铝溶解形成偏铝酸钠溶液而实现对铝的回收和利用, 而稀土仍以沉淀的形成存在, 实现了稀

说明书

土与铝的分离回收。上述方法通过先将铝和稀土共同沉淀下来然后再将铝从沉淀中分离出去的方式实现了硅、铝以及稀土的回收。相比直接向酸浸液中加入过量氢氧化钠形成可溶性偏铝酸钠与稀土富集物的方法而言，也实现了降低总碱消耗量，从而降低了回收成本的目的。

在将上述含稀土的铝硅废料进行酸浸的过程中，只要能使稀土元素和铝元素转化为可溶性盐被分离出来，具体的操作工艺可以在现有技术的基础上进行适当调整。在本发明一种优选的实施例中，在上述步骤 S1 中，控制反应过程 pH 值为 0.1~2.5。控制反应过程 pH 值为 0.1~2.5，不容易造成局部酸度过高，具有稀土元素和铝元素浸出率高，且抑制硅的浸出率的效果。

在上述酸浸的步骤中，酸浸反应的具体温度以及反应终点的 pH 值以使废料中的稀土元素和铝硅元素的尽可能多地浸出为准。在本发明一优选的实施例中，上述酸浸反应的温度为 10~80℃，得到的酸浸液的终点 pH 值为 0.5~2.0。将酸浸反应的温度控制在 10~80℃ 范围内，酸浸反应终点的 pH 值，即得到酸浸液的 pH 值控制在 0.5~2.0 范围内具有铝、稀土浸出率较高而硅浸出率较低的有益效果。更优选地，上述酸浸反应的温度为 20~40℃；酸浸反应终点的 pH 值为 0.8~1.5。在上述酸浸反应条件下，能够使得提高铝、稀土浸出率并降低硅浸出率具有更好的效果。

本发明上述的方法中，酸浸时采用的无机强酸只要能够与含稀土的铝硅废料中的稀土元素、铝元素以及硅元素反应，形成可溶性盐即可。在一种优选的实施方式中，上述步骤 S1 中，无机强酸水溶液包括但不限于硫酸溶液、盐酸溶液或硝酸溶液。更优选地，上述无机强酸水溶液为氢离子的浓度为 6~10mol/L 的盐酸溶液。氢离子的浓度为 6~10mol/L 的盐酸溶液相比其他无机浓度以及其他种类的无机强酸溶液，具有提高稀土特别是铈的浸出率更好的优点。

向上述酸浸液中加入碱性物质进行沉淀反应的过程中，本领域技术人员可以在现有技术的基础上，通过对具体的操作工艺进行适当调整，来达到使酸浸液中的铝离子和稀土离子共同形成沉淀的目的。在一种优选的实施例中，在上述步骤 S2 中，在 10~60℃ 温度下，采用搅拌的方式向含稀土和铝元素的酸浸液中加入碱性物质反应 0.5~8h，并控制反应过程的 pH 值在 7.0~9.0 范围内，过滤得到氢氧化稀土和氢氧化铝的混合沉淀物。将体系的反应条件控制在上述范围时，铝离子和稀土离子能够有效地形成沉淀，方便后续仅加入合适量的氢氧化钠将沉淀形式的铝形成偏铝酸钠回收利用，进而减少对氢氧化钠的消耗，降低了回收成本。

上述步骤中对加入的碱性物质的具体种类并无特殊要求，无论是有机碱还是无机碱都适用于本发明，只要加入的一种或几种碱性物质能够使酸浸液中的稀土元素和铝元素沉淀下来即可。在本发明中，优选加入的无机碱性物质为可溶性碳酸盐、可溶性碳酸氢盐、可溶性氢氧化物或氨水；更优选无机碱性物质为氢氧化钠、碳酸钠和碳酸氢钠中的至少一种。

向上述氢氧化稀土和氢氧化铝的混合沉淀物与氢氧化钠反应过程中，本领域技术人员可以在现有技术的基础上，通过对具体的操作工艺进行适当调整，来达到制备偏铝酸钠溶液和氢氧化稀土沉淀的目的。在一种优选的实施例中，在上述步骤 S3 中，加入的氢氧化钠的摩尔

说明书

数与含氢氧化铝的沉淀中铝原子的摩尔数之比为 1:1~3:1；且含氢氧化铝的沉淀与氢氧化钠在 20~120℃温度下反应 0.5~8h。

进一步地，在步骤 S3 中，上述氢氧化稀土沉淀采用盐酸、硝酸或硫酸进行溶解得到稀土盐溶液，所得到的稀土盐溶液中会混有一些杂质盐，为了进一步提高稀土产品品质，优选对稀土盐溶液进行萃取提纯。

本发明的上述方法适用于任意的含稀土的铝硅废料，优选这些含稀土的铝硅废料包括但不限于稀土型分子筛生产过程中产生的废渣、废 FCC 催化剂、汽车尾气废催化剂和含稀土的特种陶瓷废料。在本发明又一种优选的实施例中，当含稀土的铝硅废料中铝硅的质量比大于 1:1 时，在步骤 S1 之前，上述方法还包括，对含稀土的铝硅废料中的铝进行初步回收的步骤，初步回收的步骤包括：将含稀土的铝硅废料与氢氧化钠反应，得到偏铝酸钠溶液和初步回收铝后的含稀土的硅铝废料；其中，初步回收的步骤中铝的回收率为 30~80%。

由于氢氧化钠水溶液可以将含稀土的铝硅废料中以稳定固相形式存在的铝元素和少量硅元素转化为可溶性的盐溶于碱浸出液中，而稀土则留在初步回收铝后的废料中。在此基础上，向初步回收铝后的含稀土废料中加入无机强酸水溶液，通过反应可以将含稀土渣中的稀土溶解进入溶液，大部分硅元素以固相的形式进一步被分离出来回收利用。因而，上述优选实施例通过将含稀土的铝硅废料中的铝元素与氢氧化钠先形成可溶性含铝溶液实现对铝的初步回收，而将稀土元素留在回收铝后的废料中，由于铝硅废料中大量的铝经碱浸过滤得到有价值的偏铝酸钠溶液，再向回收铝后的含稀土的铝硅废料中加入无机强酸进行溶解时，能大大减少用于溶解铝而消耗的酸，并使稀土浸出液中的铝大幅度减少，简化了后续稀土与铝分离的难度，从而大幅度减少化工材料单耗，降低回收成本。

上述优选实施例中，将含稀土的铝硅废料进行氢氧化钠反应，便能够将大部分的铝元素转化为可溶性盐，从而将铝元素初步分离出来。在将上述铝初步回收的步骤中，本领域技术人员可以在现有技术的基础上合理选择具体的操作工艺，以使铝元素转化为可溶性盐被分离出来。在一种优选的实施方式中，在初步回收的步骤中，按照氢氧化钠的摩尔数与含稀土的铝硅废料中铝原子的摩尔数之比为 1:1~3:1 的比例，将含稀土的铝硅废料与氢氧化钠在 20~120℃温度下反应 0.5~8h，得到偏铝酸钠溶液和含稀土滤渣的混合物。上述铝元素的初步回收过程中，采用上述比例的氢氧化钠在上述温度条件下反应上述时间长度，便于使铝元素充分反应形成偏铝酸钠溶于液相，从而有利于后续铝元素与稀土元素的进一步分离。

以下结合具体实施例对本发明作进一步详细描述，这些实施例不能理解为限制本发明所要求保护的范围。

实施例 1 至 12 涉及的是将含稀土的铝硅废料进行无机酸水溶液进行酸浸的步骤，含稀土的铝硅废料主要成分如下表 1：

成分	Al ₂ O ₃	REO	SiO ₂	CaO
----	--------------------------------	-----	------------------	-----

说明书

含量 wt%	16	10	55	5
--------	----	----	----	---

实施例 1

将含稀土的铝硅废料调浆后液固比为 3:1, 加入 1mol/L 盐酸处理含稀土的铝硅废料, 控制反应过程 pH 值为 2.5, 在 10℃ 下机械搅拌(200rad/min)浸出 12h, 控制反应终点溶液的 pH=2.0; 过滤得到含稀土和铝的酸浸液以及富硅渣。含稀土和铝的酸浸液中铝、稀土和硅的浸出率(均以氧化物计)分别为 66.9%、85.3%和 3.5%。

对比例 1

将含稀土的铝硅废料调浆后液固比为 3:1。加入 1mol/L 盐酸处理含稀土的铝硅废料, 控制反应过程 pH 值为 3.0, 在 10℃ 下机械搅拌(200rad/min)浸出 12h, 控制反应终点溶液的 pH=2.8; 过滤得到含稀土和铝的酸浸液以及富硅渣。含稀土和铝的酸浸液中铝、稀土和硅的浸出率(均以氧化物计)分别为 60.3%、77.8%和 3.3%。

实施例 2

酸浸反应之前先对含稀土的铝硅废料进行破碎、研磨、调浆, 调浆后液固比为 4:1。加入 3mol/L 盐酸处理含稀土的铝硅废料, 控制反应过程 pH 值为 2.0, 在 20℃ 下机械搅拌(180rad/min)浸出 8h, 控制反应终点溶液的 pH=1.8; 过滤得到含稀土和铝的酸浸液以及富硅渣。含稀土和铝的酸浸液中铝、稀土和硅的浸出率(均以氧化物计)分别为 73.6%、89.2%和 4.2%。

实施例 3

将含稀土的铝硅废料调浆后液固比为 5:1。加入 5mol/L 盐酸处理含稀土的铝硅废料, 控制反应过程 pH 值为 1.8, 在 40℃ 下机械搅拌(220rad/min)浸出 6h, 控制反应终点溶液的 pH=1.5; 过滤得到含稀土和铝的酸浸液以及富硅渣。含稀土和铝的酸浸液中铝、稀土和硅的浸出率(均以氧化物计)分别为 77.2%、91.5%和 4.5%。

实施例 4

将含稀土的铝硅废料调浆后液固比为 6:1。加入 7mol/L 盐酸处理含稀土的铝硅废料, 控制反应过程 pH 值为 1.5, 在 80℃ 下机械搅拌(200rad/min)浸出 4h, 控制反应终点溶液的 pH=1.2; 过滤得到含稀土和铝的酸浸液以及富硅渣。含稀土和铝的酸浸液中铝、稀土和硅的浸出率(均以氧化物计)分别为 82.1%、93.6%和 5.5%。

实施例 5

将含稀土的铝硅废料调浆后液固比为 5:1。加入 9.5mol/L 盐酸处理含稀土的铝硅废料, 控制反应过程 pH 值为 1.5, 在 25℃ 下机械搅拌(240rad/min)浸出 4h, 控制反应终点溶液的 pH=1.2; 过滤得到含稀土和铝的酸浸液以及富硅渣。含稀土和铝的酸浸液中铝、稀土和硅的浸出率(均

说明书

以氧化物计) 分别为 80.7%、92.1%和 5.0%。

实施例 6

将含稀土的铝硅废料用富硅渣洗水调浆(液固比为 2.5:1)。加入 9.5mol/L 盐酸处理含稀土的铝硅废料, 控制反应过程 pH 值为 1.0, 在 25℃下机械搅拌(200rad/min)浸出 4h, 控制反应终点溶液的 pH=0.8; 过滤得到含稀土和铝的酸浸液以及富硅渣。富硅渣用水逆流洗涤 2 次(液固比 3:1)。含稀土和铝的酸浸液中铝、稀土和硅的浸出率(均以氧化物计) 分别为 85.8%、95.9%和 5.8%。

实施例 7

将含稀土的铝硅废料调浆后液固比为 5:1。加入 12mol/L 盐酸处理含稀土的铝硅废料, 控制反应过程 pH 值为 0.8, 在 25℃下机械搅拌(150rad/min)浸出 4h, 控制反应终点溶液的 pH=0.5; 过滤得到含稀土和铝的酸浸液以及富硅渣。含稀土和铝的酸浸液中铝、稀土和硅的浸出率(均以氧化物计) 分别为 86.7%、97.5%和 5.9%。

实施例 8

将含稀土的铝硅废料调浆后液固比为 4:1。加入 10mol/L 盐酸处理含稀土的铝硅废料, 控制反应过程 pH 值为 0.1, 在 25℃下机械搅拌(180rad/min)浸出 4h, 控制反应终点溶液的 pH=0.1; 过滤得到含稀土和铝的酸浸液以及富硅渣。含稀土和铝的酸浸液中铝、稀土和硅的浸出率(均以氧化物计) 分别为 86.9%、97.6%和 8.2%。

实施例 9

将含稀土的铝硅废料调浆后液固比为 4:1。加入盐酸处理含稀土的铝硅废料, 盐酸中氢离子的浓度为 6mol/L, 控制反应过程 pH 值为 2.5, 在 25℃下堆浸 72h, 控制反应终点溶液的 pH=2.0; 过滤得到酸浸液以及富硅渣。酸浸液中铝、稀土和硅的浸出率(均以氧化物计) 分别为 69.4%、88.2%和 3.2%。

实施例 10

将含稀土的铝硅废料调浆后液固比为 5:1。加入盐酸处理含稀土的铝硅废料, 盐酸中氢离子的浓度为 8mol/L, 控制反应过程 pH 值为 1.8, 在 25℃下堆浸 24h, 控制反应终点溶液的 pH=1.5; 过滤得到酸浸液以及富硅渣。酸浸液中铝、稀土和硅的浸出率(均以氧化物计) 分别为 67.7%、84.6%和 4.0%。

实施例 11

将含稀土的铝硅废料调浆后液固比为 5:1。加入 10mol/L 硝酸处理含稀土的铝硅废料, 控制反应过程 pH 值为 1.5, 在 30℃下机械搅拌(180rad/min)浸出 6h, 控制反应终点溶液的 pH=1.2; 过滤得到含稀土和铝的酸浸液以及富硅渣。含稀土和铝的酸浸液中铝、稀土和硅的浸出率(均以氧化物计) 分别为 85.2%、96.7%和 7.2%。

说明书

实施例 12

将含稀土的铝硅废料调浆后液固比为 4:1。加入 12mol/L 盐酸处理含稀土的铝硅废料，控制反应过程 pH 值为 1.2，在 30℃ 下机械搅拌(200rad/min)浸出 4h，控制反应终点溶液的 pH=1.0；过滤得到含稀土和铝的酸浸液以及富硅渣。含稀土和铝的酸浸液中铝、稀土和硅的浸出率（均以氧化物计）分别为 82.6%、60.4%和 8.1%。

实施例 13 涉及的是将另一种含稀土的铝硅废料进行无机强酸水溶液进行酸浸的步骤，含稀土的铝硅废料主要成分如下表：

成分	Al ₂ O ₃	REO	SiO ₂	CaO
含量 wt%	22	8	68	0.1

实施例 13

将含稀土的铝硅废料调浆后液固比为 4:1。加入 9.5mol/L 盐酸处理含稀土的铝硅废料，控制反应过程 pH 值为 1.8，在 30℃ 下机械搅拌(200rad/min)浸出 4h，控制反应终点溶液的 pH=1.5；过滤得到含稀土和铝的酸浸液以及富硅渣。含稀土和铝的酸浸液中铝、稀土和硅的浸出率（均以氧化物计）分别为 98.2%、99.1%和 1.5%。

实施例 14 至 21 涉及的是将碱性物质加入酸浸液进行形成沉淀的步骤：

实施例 14

以实施例 6 中得到的酸浸液为原料，加入氢氧化钠调节至溶液 pH 值为 3.5，反应温度 10℃，反应时间 0.5h。过滤后分别得到含氢氧化铝的沉淀和含稀土的滤液。此过程中铝与稀土的沉淀率分别为 90.3%和 1.3%。

对比例 2

以实施例 6 中得到的酸浸液为原料，加入氢氧化钠调节至溶液 pH 值为 3.0，反应温度 10℃，反应时间 0.5h。过滤后分别得到含氢氧化铝的沉淀和含稀土的滤液。此过程中铝与稀土的沉淀率分别为 81.7%和 1.1%。

实施例 15

以实施例 6 中得到的酸浸液为原料，加入氢氧化钠调节至溶液 pH 值为 4.0，反应温度 20℃，反应时间 2h。过滤后分别得到含氢氧化铝的沉淀和含稀土的滤液。此过程中铝与稀土的沉淀率分别为 94.6%和 2.1%。

实施例 16

说明书

以实施例 6 中得到的酸浸液为原料,加入氢氧化钠调节至溶液 pH 值为 4.5,反应温度 40℃,反应时间 4h。过滤后分别得到含氢氧化铝的沉淀和含稀土的滤液。此过程中铝与稀土的沉淀率分别为 99.0%和 3.3%。

实施例 17

以实施例 6 中得到的酸浸液为原料,加入氢氧化钠调节至溶液 pH 值为 4.6,反应温度 25℃,反应时间 4h。过滤后分别得到含氢氧化铝的沉淀和含稀土的滤液。此过程中铝与稀土的沉淀率分别为 99.1%和 4.2%。

实施例 18

以实施例 6 中得到的酸浸液为原料,加入氢氧化钠调节至溶液 pH 值为 4.8,反应温度 25℃,反应时间 4h。过滤后分别得到含氢氧化铝的沉淀和含稀土的滤液。此过程中铝与稀土的沉淀率分别为 99.2%和 5.0%。

实施例 19

以实施例 6 中得到的酸浸液为原料,加入氢氧化钠调节至溶液 pH 值为 5.2,反应温度 60℃,反应时间 6h。过滤后分别得到含氢氧化铝的沉淀和含稀土的滤液,含氢氧化铝的沉淀用水逆流洗涤 2 次(液固比 1.5:1),洗水与滤液合并。此过程中铝与稀土的沉淀率分别为 99.4%和 8.3%。

对比例 3

以实施例 6 中得到的酸浸液为原料,加入氢氧化钠调节至溶液 pH 值为 6.0,反应温度 60℃,反应时间 6h。过滤后分别得到含氢氧化铝的沉淀和含稀土的滤液。此过程中铝与稀土的沉淀率分别为 99.5%和 15.1%。

实施例 20

以实施例 6 中得到的酸浸液为原料,加入碳酸氢钠调节至溶液 pH 值为 4.5,反应温度 25℃,反应时间 4h。过滤后分别得到含氢氧化铝的沉淀和含稀土的滤液。此过程中铝与稀土的沉淀率分别为 98.5%和 5.8%。

实施例 21

以实施例 6 中得到的酸浸液为原料,加入氨水调节至溶液 pH 值为 4.5,反应温度 30℃,反应时间 8h。过滤后分别得到含氢氧化铝的沉淀和含稀土的滤液。此过程中铝与稀土的沉淀率分别为 98.4%和 2.8%。

实施例 22 至 25 涉及的是用含氢氧化铝的沉淀与氢氧化钠反应,得到偏铝酸钠溶液的步骤:

实施例 22

以实施例 14 中得到的含氢氧化铝的沉淀为原料与氢氧化钠反应,加入的氢氧化钠与沉淀

说明书

中铝原子的摩尔比为 1:1, 在 20℃ 温度下反应 0.5h, 反应后过滤得到偏铝酸钠溶液并副产少量的铝硅渣。此过程中铝的转化率(以氧化物计)为 75.6%。

实施例 23

以实施例 14 中得到的含氢氧化铝的沉淀为原料与氢氧化钠反应, 加入的氢氧化钠与沉淀中铝原子的摩尔比为 1.5:1, 在 50℃ 温度下反应 1h, 反应后过滤得到偏铝酸钠溶液并副产少量的铝硅渣。此过程中铝的转化率(以氧化物计)为 80.3%。

实施例 24

以实施例 14 中得到的含氢氧化铝的沉淀为原料与氢氧化钠反应, 加入的氢氧化钠与沉淀中铝原子的摩尔比为 2:1, 在 80℃ 温度下反应 4h, 反应后过滤得到偏铝酸钠溶液并副产少量的铝硅渣。此过程中铝的转化率(以氧化物计)为 90.1%。

实施例 25

将实施例 14 中得到的含氢氧化铝的沉淀用铝硅渣洗水(液固比 1.5:1), 加入固体氢氧化钠反应, 氢氧化钠与沉淀中铝原子的摩尔比为 3:1, 在 120℃ 温度下反应 8h, 反应后过滤得到偏铝酸钠溶液和铝硅渣, 铝硅渣用水逆流洗涤 2 次(液固比 2:1)。此过程中铝的转化率(以氧化物计)为 88.6%。

实施例 26 至 36 涉及的是用含稀土的滤液制备含稀土产品的步骤:

实施例 26

以实施例 16 中得到的含稀土(以 REO 计) 8.3g/L 的滤液为料液, 采用非皂化 P204 为萃取剂进行萃取反应, 其中有机相中 P204 的体积含量为 10%, 萃取级数为 6 级, 稀土的萃取率为 99.1%; 负载有机相采用 4N 盐酸进行 6 级逆流反萃, 得到氯化稀土溶液, 稀土浓度(以 REO 计)为 208g/L, 稀土纯度 99.2%。

实施例 27

以实施例 16 中得到的含稀土(以 REO 计) 9.8g/L 的滤液为料液, 采用非皂化 P204 为萃取剂进行萃取反应, 其中有机相中 P204 的体积含量为 60%, 萃取级数为 4 级, 稀土的萃取率为 99.6%; 负载有机相采用 3N 盐酸进行 5 级逆流反萃, 得到氯化稀土溶液, 稀土浓度(以 REO 计)为 165g/L, 稀土纯度 99.4%。

实施例 28

以实施例 16 中得到的含稀土(以 REO 计) 10.5g/L 的滤液为料液, 采用非皂化 P204 为萃取剂进行萃取反应, 其中有机相中 P204 的体积含量为 50%, 萃取级数为 4 级, 稀土的萃取率为 99.7%; 负载有机相采用 6N 盐酸进行 8 级逆流反萃, 得到氯化稀土溶液, 稀土浓度(以 REO 计)为 275g/L, 稀土纯度 99.8%。

说明书

实施例 29

以实施例 16 中得到的含稀土（以 REO 计）8.6g/L 的滤液为料液，采用非皂化 P204 为萃取剂进行萃取反应，其中有机相中 P204 的体积含量为 36%，萃取级数为 8 级，稀土的萃取率为 99.5%；负载有机相采用 5N 盐酸进行 7 级逆流反萃，得到氯化稀土溶液，稀土浓度（以 REO 计）为 236g/L，稀土纯度 99.7%。

实施例 30

以实施例 16 中得到的含稀土（以 REO 计）5.4g/L 的滤液为料液，采用非皂化 P507 为萃取剂进行萃取反应，其中有机相中 P507 的体积含量为 50%，萃取级数为 6 级，稀土的萃取率为 95.5%；负载有机相采用 2.5N 盐酸进行 4 级逆流反萃，得到氯化稀土溶液，稀土浓度（以 REO 计）为 125g/L，稀土纯度 99.6%。

实施例 31

以实施例 16 中得到的含稀土（以 REO 计）10.2g/L 的滤液为料液，采用皂化环烷酸为萃取剂进行萃取反应，其中有机相中环烷酸的体积含量为 50%，萃取级数为 5 级，稀土的萃取率为 99.3%；负载有机相采用 3.5N 盐酸进行 3 级逆流反萃，得到氯化稀土溶液，稀土浓度（以 REO 计）为 182g/L，稀土纯度 99.3%。

实施例 32

以实施例 16 中得到的含稀土的滤液为原料，加入氢氧化钠调节至溶液 pH 值为 8.0，反应温度 10℃，反应时间 0.5h。过滤后分别得到含氢氧化稀土的沉淀和废液。此过程中稀土的沉淀率为 96.8%。

实施例 33

以实施例 16 中得到的含稀土的滤液为原料，加入氢氧化钠调节至溶液 pH 值为 8.5，反应温度 20℃，反应时间 2h。过滤后分别得到含氢氧化稀土的沉淀和废液。此过程中稀土的沉淀率为 99.0%。

实施例 34

以实施例 16 中得到的含稀土的滤液为原料，加入氢氧化钠调节至溶液 pH 值为 9.0，反应温度 40℃，反应时间 4h。过滤后分别得到含氢氧化稀土的沉淀和废液。此过程中稀土的沉淀率为 99.2%。

实施例 35

以实施例 16 中得到的含稀土的滤液为原料，加入碳酸钠调节至溶液 pH 值为 7.0，反应温度 25℃，反应时间 1h。过滤后分别得到含氢氧化稀土的沉淀和废液。此过程中稀土的沉淀率为 98.3%。

说明书

实施例 36

以实施例 16 中得到的含稀土的滤液为原料，加入氨水调节至溶液 pH 值为 8.5，反应温度 60℃，反应时间 8h。过滤后分别得到含氢氧化稀土的沉淀和废液。此过程中稀土的沉淀率为 98.5%。

实施例 37 至 40 涉及的是当含稀土的铝硅废料主要成分如下表时，对含稀土的铝硅废料中的铝进行初步回收的步骤：

成分	Al ₂ O ₃	REO	SiO ₂	CaO
含量 wt%	49	7	15	1

实施例 37

将含稀土的铝硅废料与氢氧化钠反应，加入的氢氧化钠与沉淀中铝原子的摩尔比为 1:1，在 20℃温度下反应 0.5h，反应后过滤得到偏铝酸钠溶液。此过程中铝的转化率（以氧化物计）为 30%。

实施例 38

反应之前先对含稀土的铝硅废料进行破碎、研磨。用将含稀土的铝硅废料与氢氧化钠反应，加入的氢氧化钠与沉淀中铝原子的摩尔比为 1.5:1，在 50℃温度下反应 1h，反应后过滤得到偏铝酸钠溶液。此过程中铝的转化率（以氧化物计）为 65%。

实施例 39

将含稀土的铝硅废料与氢氧化钠反应，加入的氢氧化钠与沉淀中铝原子的摩尔比为 3:1，在 120℃温度下反应 8h，反应后过滤得到偏铝酸钠溶液。此过程中铝的转化率（以氧化物计）为 78%。

实施例 40

步骤 1：将含稀土的铝硅废料用滤渣洗水调浆（液固比为 1.5:1），然后加入固体氢氧化钠反应，氢氧化钠与沉淀中铝原子的摩尔比为 2:1，在 80℃温度下反应 4h，反应后过滤得到偏铝酸钠溶液和滤渣。滤渣用水逆流洗涤 2 次（液固比 2:1），此过程中铝的转化率（以氧化物计）为 80%。

步骤 2：将滤渣加富硅渣洗水调浆（液固比为 3:1）然后缓慢加入 9.5mol/L 盐酸，控制反应过程 pH 值为 1.0，在 20℃下机械搅拌（220rad/min）浸出 4h，控制反应终点溶液的 pH=0.8；过滤得到含稀土和铝的酸浸液以及富硅渣。富硅渣用水逆流洗 2 次（液固比 3.5:1），含稀土和铝的酸浸液中铝、稀土和硅的浸出率（均以氧化物计）分别为 82.8%、96.1%和 5.8%。

说明书

步骤3: 向上述酸浸液中加入 10%的氢氧化钠溶液调节至溶液 pH 值为 4.5, 反应温度 25℃, 反应时间 4h。过滤后分别得到含氢氧化铝的沉淀和含稀土的滤液。含氢氧化铝的沉淀用水逆流洗涤 2 次(液固比 2:1), 洗液与滤液合并, 此过程中铝与稀土的沉淀率分别为 99.1%和 3.2%。

步骤4: 将上述含氢氧化铝的沉淀用铝硅渣洗水调浆(液固比为 1.5:1), 与氢氧化钠反应, 加入的氢氧化钠与沉淀中铝原子的摩尔比为 2:1, 在 80℃温度下反应 3h, 反应后过滤得到偏铝酸钠溶液和铝硅渣, 铝硅渣用水逆流洗 2 次(液固比 2:1)。此过程中铝的转化率(以氧化物计)为 90.4%, 偏铝酸钠溶液纯度为 99.9%。

以上述含稀土(以 REO 计) 8.5g/L 的滤液为料液, 采用非皂化 30%的 P204 为萃取剂进行萃取富集, 萃取级数为 6 级, 稀土的萃取率为 99.6%; 负载有机相采用 5N 盐酸进行 4 级逆流反萃, 得到氯化稀土溶液, 稀土浓度(以 REO 计)为 232g/L, 稀土纯度 99.9%。

实施例 41

以实施例 6 中得到的酸浸液为原料, 加入氢氧化钠调节至溶液 pH 值为 6.0, 反应温度 10℃, 反应时间 0.5h, 过滤后得到氢氧化铝和氢氧化稀土的混合沉淀物。此过程中铝与稀土的沉淀率分别为 99.5%和 89.6%。

然后将氢氧化铝和氢氧化稀土的混合沉淀物与氢氧化钠在 20℃、氢氧化钠的摩尔数与氢氧化铝的沉淀中铝原子的摩尔数之比为 1:1 时反应 0.5h, 得到偏铝酸钠溶液和氢氧化稀土沉淀。此过程中铝的转化率(以氧化物计)为 75.8%。

实施例 42

以实施例 6 中得到的酸浸液为原料, 加入氢氧化钠调节至溶液 pH 值为 7.0, 反应温度 80℃, 反应时间 8h, 过滤后得到氢氧化铝和氢氧化稀土的混合沉淀物。此过程中铝与稀土的沉淀率分别为 99.6%和 98.3%。

然后将氢氧化铝和氢氧化稀土的混合沉淀物与氢氧化钠在 80℃、氢氧化钠的摩尔数与氢氧化铝的沉淀中铝原子的摩尔数之比为 2:1 时反应 4h, 得到偏铝酸钠溶液和氢氧化稀土沉淀。此过程中铝的转化率(以氧化物计)为 80.3%。

实施例 43

以实施例 6 中得到的酸浸液为原料, 加入氢氧化钠调节至溶液 pH 值为 9.5, 反应温度 40℃, 反应时间 3h, 过滤后得到氢氧化铝和氢氧化稀土的混合沉淀物。此过程中铝与稀土的沉淀率分别为 99.5%和 98.8%。

然后将氢氧化铝和氢氧化稀土的混合沉淀物与氢氧化钠在 120℃、氢氧化钠的摩尔数与氢氧化铝的沉淀中铝原子的摩尔数之比为 3:1 时反应 8h, 得到偏铝酸钠溶液和氢氧化稀土沉淀。此过程中铝的转化率(以氧化物计)为 81.2%。

对比例 4

说明书

以实施例 6 中得到的酸浸液为原料,加入氢氧化钠调节至溶液 pH 值为 5.5,反应温度 8℃,反应时间 9h,过滤后得到氢氧化铝和氢氧化稀土的混合沉淀物。此过程中铝与稀土的沉淀率分别为 99.1%和 85.1%。

然后将氢氧化铝和氢氧化稀土的混合沉淀物与氢氧化钠在 10℃、氢氧化钠的摩尔数与氢氧化铝的沉淀中铝原子的摩尔数之比为 0.9:1 时反应 10h,得到偏铝酸钠溶液和氢氧化稀土沉淀。此过程中铝的转化率(以氧化物计)为 67.9%。

从以上的描述中,可以看出,相比于直接向酸浸液中加入过量氢氧化钠形成可溶性偏铝酸钠与稀土富集物的方法而言,本发明的上述方法,通过向酸浸液中加入碱性物质来控制酸浸液的 pH 值在 3.5~5.2 的范围内,使得稀土离子仍以离子的形式存在,而铝离子形成氢氧化铝存在于沉淀中。因而,含氢氧化铝的沉淀中大量含稀土的滤液被过滤除去,即酸浸液中大量的水相溶剂被过滤除去,此时,将含氢氧化铝的沉淀与氢氧化钠反应,能大大减少用于调节大量水相 pH 值所需的氢氧化钠的量,从而有利于减少氢氧化钠的用量,总碱消耗量能降低 80%以上,大大降低了回收成本。

同样,相比于向酸浸液中加入无机碱使稀土离子和铝离子均转化为沉淀析出,然后将得到的沉淀富集物再与氢氧化钠反应使氢氧化铝形成可溶性的偏铝酸钠,而稀土离子仍保留在沉淀富集物中。上述方法在加碱性物质使酸浸液中的物质发生沉淀时,通过调节 pH 值使铝离子和稀土离子完全沉淀,得到的含氢氧化铝和氢氧化稀土的混合沉淀中大量水相也被过滤除去,后续加入的氢氧化钠只需与其中的氢氧化铝反应即可生成偏铝酸钠溶液,进一步减少了氢氧化钠的用量,总碱消耗量能降低 85%以上,大大降低了回收成本。

以上所述仅为本发明的优选实施例而已,并不用于限制本发明,对于本领域的技术人员来说,本发明可以有各种更改和变化。凡在本发明的精神和原则之内,所作的任何修改、等同替换、改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。

权利要求书

1. 一种从含稀土的铝硅废料中回收稀土、铝和硅的方法，其特征在于，所述方法包括以下步骤：

S1，利用无机酸水溶液对所述含稀土的铝硅废料进行酸浸，得到富硅渣以及含稀土和铝元素的酸浸液；

S2，向所述含稀土和铝元素的酸浸液中加入碱性物质并控制所述酸浸液的终点 pH 值在 3.5~5.2 之间，得到浆液，对所述浆液进行固液分离，得到含氢氧化铝的沉淀和含稀土的滤液；以及

S3，将所述含氢氧化铝的沉淀与氢氧化钠反应，得到偏铝酸钠溶液和铝硅渣，并利用所述含稀土的滤液制备稀土化合物产品。

2. 根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于，在所述步骤 S1 中，控制反应过程的 pH 值为 0.1~2.5。
3. 根据权利要求 1 或 2 所述的方法，其特征在于，所述步骤 S1 中，所述酸浸的温度为 10~80℃，得到所述含稀土和铝的酸浸液终点的 pH 值为 0.5~2.0。
4. 根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于，在所述步骤 S1 中，所述无机酸水溶液为硫酸溶液、盐酸溶液或硝酸溶液。
5. 根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于，在所述步骤 S2 中，采用搅拌的方式向所述含稀土和铝的酸浸液中加入所述碱性物质进行沉淀反应，所述沉淀反应在 10~60℃ 温度下持续 0.5~8h，且所述沉淀反应终点的 pH 值为 4.0~4.8。
6. 根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于，在所述步骤 S3 中，加入的所述氢氧化钠的摩尔数与所述含氢氧化铝的沉淀中铝原子的摩尔数之比为 1:1~3:1；且所述含氢氧化铝的沉淀与所述氢氧化钠在 20~120℃ 温度下反应 0.5~8h。
7. 根据权利要求 1、2 和 4 至 6 中任一项所述的方法，其特征在于，在所述步骤 S3 中，利用所述含稀土的滤液制备稀土化合物产品的步骤包括：

对所述含稀土的滤液进行萃取分离，得到负载稀土的有机相和萃余液；

采用盐酸或硝酸对所述负载稀土的有机相进行反萃取，得到氯化稀土溶液或硝酸稀土溶液；或者

向所述含稀土的滤液中加入所述碱性物质，并控制所述滤液的 pH 值在 6.0~9.5 范围内，得到稀土沉淀和废液。

8. 根据权利要求 7 所述的方法，其特征在于，所述萃取分离过程中所采用的萃取剂为 P507、P204 或环烷酸；所述萃取剂用稀释剂进行稀释，所述稀释后的萃取剂中萃取剂的体积含量为 10~60%。

权利要求书

9. 根据权利要求 7 或 8 所述的方法, 其特征在于, 在 10~60℃ 温度下, 采用搅拌的方式向所述含稀土的滤液中加入所述碱性物质反应 0.5~8h, 并控制所述反应过程的 pH 值在 7.0~9.0 范围内, 得到所述稀土沉淀和所述废液。
10. 根据权利要求 1 或 7 所述的方法, 其特征在于, 所述碱性物质为有机碱性物质或无机碱性物质中的一种或多种, 所述无机碱性物质为可溶性碳酸盐、可溶性碳酸氢盐、可溶性氢氧化物或氨水, 优选无机碱性物质为氢氧化钠、碳酸钠和碳酸氢钠中的至少一种。
11. 根据权利要求 1 所述的方法, 其特征在于, 当所述含稀土的铝硅废料中铝硅质量比大于 1:1 时, 在所述步骤 S1 之前, 增加对所述含稀土的铝硅废料中的铝进行初步回收的步骤, 所述初步回收的步骤包括: 将所述含稀土的铝硅废料与氢氧化钠反应, 固液分离得到偏铝酸钠溶液和初步回收铝后的含稀土的硅铝废料。
12. 根据权利要求 11 所述的方法, 其特征在于, 按照氢氧化钠的摩尔数与所述含稀土的铝硅废料中铝原子的摩尔数为 1:1~3:1 的比例, 将所述含稀土的铝硅废料与氢氧化钠在 20~120℃ 温度下反应 0.5~8h。
13. 一种从含稀土的铝硅废料中回收稀土、铝和硅的方法, 其特征在于, 所述方法包括以下步骤:

S1, 利用无机酸水溶液对含稀土的铝硅废料进行酸浸, 得到富硅渣以及含稀土和铝元素的酸浸液;

S2, 向所述含稀土和铝元素的酸浸液中加入碱性物质并控制所述酸浸液的终点 pH 值在 6.0~9.5, 过滤得到氢氧化稀土和氢氧化铝的混合沉淀物; 以及

S3, 将所述氢氧化稀土和氢氧化铝的混合沉淀物与氢氧化钠反应, 得到偏铝酸钠溶液和氢氧化稀土沉淀。
14. 根据权利要求 13 所述的方法, 其特征在于, 在所述步骤 S1 中, 控制反应过程的 pH 值为 0.1~2.5。
15. 根据权利要求 13 或 14 所述的方法, 其特征在于, 所述步骤 S1 中, 所述酸浸的温度为 10~80℃, 得到所述含稀土和铝的酸浸液终点的 pH 值为 0.5~2.0。
16. 根据权利要求 13 所述的方法, 其特征在于, 在所述步骤 S1 中, 所述无机酸水溶液为硫酸溶液、盐酸溶液或硝酸溶液。
17. 根据权利要求 13 所述的方法, 其特征在于, 在所述步骤 S2 中, 在 10~60℃ 温度下, 采用搅拌的方式向含稀土和铝元素的酸浸液中加入碱性物质反应 0.5~8h, 并控制所述反应过程的 pH 值在 7.0~9.0 范围内。
18. 根据权利要求 13 所述的方法, 其特征在于, 所述碱性物质为有机碱性物质或无机碱性物质中的一种或多种, 所述无机碱性物质为可溶性碳酸盐、可溶性碳酸氢盐、可溶性氢氧化物或氨水, 优选所述无机碱性物质为氢氧化钠、碳酸钠和碳酸氢钠中的至少一种。

权 利 要 求 书

19. 根据权利要求 13 所述的方法，其特征在于，在所述步骤 S3 中，加入的所述氢氧化钠的摩尔数与所述含氢氧化铝的沉淀中铝原子的摩尔数之比为 1:1~3:1；且所述含氢氧化铝的沉淀与所述氢氧化钠在 20~120℃温度下反应 0.5~8h。
20. 根据权利要求 13 所述的方法，其特征在于，在步骤 S3 中，所述氢氧化稀土沉淀采用盐酸、硝酸或硫酸进行溶解得到稀土盐溶液，优选地对所述稀土盐溶液进行萃取提纯。
21. 根据权利要求 13 所述的方法，其特征在于，当所述含稀土的铝硅废料中铝硅质量比大于 1:1 时，在所述步骤 S1 之前，增加对所述含稀土的铝硅废料中的铝进行初步回收的步骤，所述初步回收的步骤包括：将所述含稀土的铝硅废料与氢氧化钠反应，固液分离得到偏铝酸钠溶液和初步回收铝后的含稀土的硅铝废料。
22. 根据权利要求 19 所述的方法，其特征在于，在所述初步回收的步骤中，按照氢氧化钠的摩尔数与所述含稀土的铝硅废料中铝原子的摩尔数为 1:1~3:1 的比例，将所述含稀土的铝硅废料与氢氧化钠在 20~120℃温度下反应 0.5~8h。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2016/085976

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C22B 7/00 (2006.01) i; C01F 7/04 (2006.01) i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C22B; C01F

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

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNABS, CJFD, CNTXT, VEN, CHINA JOURNAL FULL-TEXT DATABASE, google scholar: RE, waste material, waste liquid, sodium metaaluminate, rare earths, RE, aluminium, silicon, flotsam, scrap, garbage, pollute, acid w soak, deposit+, separate, sodium w hydroxide

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 104928475 A (GRIREM ADVANCED MATERIALS CO., LTD.), 23 September 2015 (23.09.2015), the whole document	1-22
A	CN 101705380 A (GENERAL RESEARCH INSTITUTE FOR NONFERROUS METALS et al.), 12 May 2010 (12.05.2010), description, paragraphs 4-7, and figures 1-2	1-22
A	EP 2676933 A1 (PLEASON VENTURES LTD.), 25 December 2013 (25.12.2013), the whole document	1-22
A	WO 2012126092 A1 (ORBITE ALUMINAE INC.), 27 September 2012 (27.09.2012), the whole document	1-22

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
11 August 2016 (11.08.2016)

Date of mailing of the international search report
14 September 2016 (14.09.2016)

Name and mailing address of the ISA/CN:
State Intellectual Property Office of the P. R. China
No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao
Haidian District, Beijing 100088, China
Facsimile No.: (86-10) 62019451

Authorized officer
RONG, Gan
Telephone No.: (86-10) **62414266**

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2016/085976

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 104928475 A	23 September 2015	None	
CN 101705380 A	12 May 2010	CN 101705380 B	23 October 2013
EP 2676933 A1	25 December 2013	CN 103508460 A	15 January 2014
		EA 201201044 A1	30 December 2013
		EA 021252 B1	29 May 2015
		EP 2676933 B1	03 December 2014
		ES 2531879 T3	20 March 2015
		US 20160186292 A1	30 June 2016
		VN 36026 A	25 December 2013
WO 2012126092 A1	27 September 2012	US 2016153071 A1	02 June 2016
		JP 2014508863 A	10 April 2014
		EP 2686458 A1	22 January 2014
		CN 103534367 A	22 January 2014
		RU 2013146790 A	27 April 2015
		US 9260767 B2	16 February 2016
		EP 2686458 A4	15 April 2015
		AU 2012231686 A1	18 April 2013
		AU 2012231686 B2	27 August 2015
		AU 2012231686 A8	26 September 2013
		CA 2829049 A1	27 September 2012
		US 2015307965 A1	29 October 2015
		CA 2829049 C	02 December 2014
		CA 2913557 A1	08 November 2012
		RU 2588960 C2	10 July 2016
		AU 2015202248 A1	21 May 2015
		AU 2016201013 A1	03 March 2016

A. 主题的分类 C22B 7/00(2006.01)i; C01F 7/04(2006.01)i 按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类																	
B. 检索领域 检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号) C22B; C01F 包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献 在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用)) CNABS, CJFD, CNTXT, VEN, 中国期刊网全文数据库, google scholar:: 稀土, RE, 铝, 硅, 废料, 废液, 垃圾, 污染, 酸浸, 沉淀, 分离, 氢氧化钠, 偏铝酸钠, rare earths, RE, aluminium, silicon, flotsam, scrap, garbage, pollute, acid w soak, deposit+, separate, sodium w hydroxide																	
C. 相关文件 <table border="1"> <thead> <tr> <th>类 型*</th> <th>引用文件, 必要时, 指明相关段落</th> <th>相关的权利要求</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>PX</td> <td>CN 104928475 A (有研稀土新材料股份有限公司) 2015年 9月 23日 (2015 - 09 - 23) 全文</td> <td>1-22</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 101705380 A (北京有色金属研究总院 等) 2010年 5月 12日 (2010 - 05 - 12) 说明书第4-7段及附图1-2</td> <td>1-22</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>EP 2676933 A1 (PLEASON VENTURES LTD.) 2013年 12月 25日 (2013 - 12 - 25) 全文</td> <td>1-22</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>WO 2012126092 A1 (ORBITE ALUMINAE INC.) 2012年 9月 27日 (2012 - 09 - 27) 全文</td> <td>1-22</td> </tr> </tbody> </table>			类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求	PX	CN 104928475 A (有研稀土新材料股份有限公司) 2015年 9月 23日 (2015 - 09 - 23) 全文	1-22	A	CN 101705380 A (北京有色金属研究总院 等) 2010年 5月 12日 (2010 - 05 - 12) 说明书第4-7段及附图1-2	1-22	A	EP 2676933 A1 (PLEASON VENTURES LTD.) 2013年 12月 25日 (2013 - 12 - 25) 全文	1-22	A	WO 2012126092 A1 (ORBITE ALUMINAE INC.) 2012年 9月 27日 (2012 - 09 - 27) 全文	1-22
类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求															
PX	CN 104928475 A (有研稀土新材料股份有限公司) 2015年 9月 23日 (2015 - 09 - 23) 全文	1-22															
A	CN 101705380 A (北京有色金属研究总院 等) 2010年 5月 12日 (2010 - 05 - 12) 说明书第4-7段及附图1-2	1-22															
A	EP 2676933 A1 (PLEASON VENTURES LTD.) 2013年 12月 25日 (2013 - 12 - 25) 全文	1-22															
A	WO 2012126092 A1 (ORBITE ALUMINAE INC.) 2012年 9月 27日 (2012 - 09 - 27) 全文	1-22															
☐ 其余文件在C栏的续页中列出。 ☒ 见同族专利附件。																	
* 引用文件的具体类型: “A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件 “E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利 “L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的) “O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件 “P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件 “T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件 “X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性 “Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性 “&” 同族专利的文件																	
国际检索实际完成的日期 2016年 8月 11日		国际检索报告邮寄日期 2016年 9月 14日															
ISA/CN的名称和邮寄地址 中华人民共和国国家知识产权局(ISA/CN) 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088 传真号 (86-10)62019451		授权官员 容淦 电话号码 (86-10)62414266															

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2016/085976

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利	公布日 (年/月/日)
CN	104928475	A	2015年 9月 23日	无	
CN	101705380	A	2010年 5月 12日	CN	101705380 B 2013年 10月 23日
EP	2676933	A1	2013年 12月 25日	CN	103508460 A 2014年 1月 15日
				EA	201201044 A1 2013年 12月 30日
				EA	021252 B1 2015年 5月 29日
				EP	2676933 B1 2014年 12月 3日
				ES	2531879 T3 2015年 3月 20日
				US	20160186292 A1 2016年 6月 30日
				VN	36026 A 2013年 12月 25日
WO	2012126092	A1	2012年 9月 27日	US	2016153071 A1 2016年 6月 2日
				JP	2014508863 A 2014年 4月 10日
				EP	2686458 A1 2014年 1月 22日
				CN	103534367 A 2014年 1月 22日
				RU	2013146790 A 2015年 4月 27日
				US	9260767 B2 2016年 2月 16日
				EP	2686458 A4 2015年 4月 15日
				AU	2012231686 A1 2013年 4月 18日
				AU	2012231686 B2 2015年 8月 27日
				AU	2012231686 A8 2013年 9月 26日
				CA	2829049 A1 2012年 9月 27日
				US	2015307965 A1 2015年 10月 29日
				CA	2829049 C 2014年 12月 2日
				CA	2913557 A1 2012年 11月 8日
				RU	2588960 C2 2016年 7月 10日
				AU	2015202248 A1 2015年 5月 21日
				AU	2016201013 A1 2016年 3月 3日