



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106957966 B

(45)授权公告日 2019.03.26

(21)申请号 201610018037.6

C22B 59/00(2006.01)

(22)申请日 2016.01.12

C22B 60/02(2006.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 106957966 A

(43)申请公布日 2017.07.18

(73)专利权人 厦门稀土材料研究所

地址 361024 福建省厦门市集美区集美大道1300号创新大厦17、8层

(72)发明人 孙晓琦 王艳良 董亚敏 邱森

(74)专利代理机构 北京知元同创知识产权代理
事务所(普通合伙) 11535

代理人 刘元霞 牛艳玲

(51)Int.Cl.

C22B 7/04(2006.01)

C22B 3/38(2006.01)

(56)对比文件

CN 1721559 A1,2006.01.18,
CN 103060560 A,2013.04.24,
CN 104195335 A,2014.12.10,
CN 101295254 A,2008.10.29,
CN 105177322 A,2015.12.23,

审查员 王燕

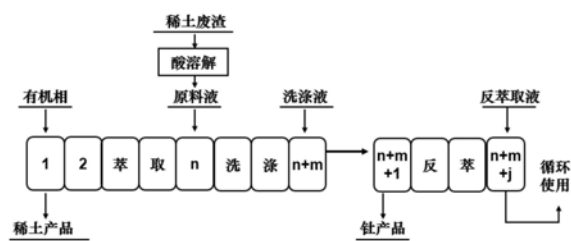
权利要求书3页 说明书8页 附图1页

(54)发明名称

一种从稀土废渣中回收钪和稀土元素的方法

(57)摘要

本发明提供一种从稀土废渣中回收钪和稀土元素的方法,包括:(1)将稀土废渣和无机酸混合,加热浸出,得到含钪和稀土元素的原料液;(2)使用含萃取剂的有机相对原料液中的钪和稀土元素进行萃取;(3)使用洗涤液对步骤(2)萃取后所得的有机相进行洗涤,以使稀土元素进入水相中,钪留在有机相;(4)使用反萃取液对步骤(3)所得的含钪的有机相进行反萃取,使有机相中的钪进入水相;所述萃取剂为烷基膦酸单烷基酯和二烷基次膦酸。本发明采用烷基膦酸单烷基酯和二烷基次膦酸的混合物作为萃取剂,可使稀土废渣中钪和稀土元素有效回收和分离,钪的纯度达到99.9%以上,稀土中钪的含量下降到0.02%以下。



1. 一种从稀土废渣中回收钽和稀土元素的方法,其特征在于,所述方法包括以下步骤:

(1) 将所述稀土废渣和无机酸混合,加热浸出,得到含钽和稀土元素的原料液;

(2) 使用含有萃取剂、相改良剂和稀释剂的有机相对所述原料液中的钽和稀土元素进行萃取;

(3) 使用洗涤液对所述步骤(2)萃取后所得的有机相进行洗涤,以使稀土元素进入水相中,钽留在有机相;

(4) 使用反萃取液对所述步骤(3)所得的含钽的有机相进行反萃取,使有机相中的钽进入水相;

在步骤(2)的有机相中,

所述萃取剂是2,4,4-三甲基戊基膦酸-2,4,4-三甲基戊基酯和二(2,4,4-三甲基戊基)次膦酸的混合萃取剂,所述相改良剂是异辛醇,所述稀释剂是磺化煤油,三者的体积百分比为10vol%、20vol%和70vol%;或者,

所述萃取剂是2,2,4-三甲基戊基膦酸-2,2,4-三甲基戊基酯和二(2,2,4-三甲基戊基)次膦酸的混合萃取剂,所述相改良剂是TBP,所述稀释剂是二甲苯,三者的体积百分比为20vol%、20vol%和60vol%;或者,

所述萃取剂是2,3,4-三甲基戊基膦酸-2,3,4-三甲基戊基酯和二(2,3,4-三甲基戊基)次膦酸的混合萃取剂,所述相改良剂是仲辛醇,所述稀释剂是260#溶剂油,三者的体积百分比为10vol%、20vol%和70vol%;

所述步骤(2)中有机相和原料液的体积比为(0.1~0.8):1。

2. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,在所述混合萃取剂中,

2,4,4-三甲基戊基膦酸-2,4,4-三甲基戊基酯和二(2,4,4-三甲基戊基)次膦酸的体积百分比分别为40~90vol%和10~60vol%;

2,2,4-三甲基戊基膦酸-2,2,4-三甲基戊基酯和二(2,2,4-三甲基戊基)次膦酸的体积百分比分别为40~90vol%和10~60vol%;

2,3,4-三甲基戊基膦酸-2,3,4-三甲基戊基酯和二(2,3,4-三甲基戊基)次膦酸的体积百分比分别为40~90vol%和10~60vol%。

3. 根据权利要求2所述的方法,其特征在于,在所述混合萃取剂中,2,4,4-三甲基戊基膦酸-2,4,4-三甲基戊基酯和二(2,4,4-三甲基戊基)次膦酸的体积百分比分别为50vol%和50vol%,或者为40vol%和60vol%;

2,2,4-三甲基戊基膦酸-2,2,4-三甲基戊基酯和二(2,2,4-三甲基戊基)次膦酸的体积百分比分别为50vol%和50vol%,或者为40vol%和60vol%;

2,3,4-三甲基戊基膦酸-2,3,4-三甲基戊基酯和二(2,3,4-三甲基戊基)次膦酸的体积百分比分别为50vol%和50vol%,或者为40vol%和60vol%。

4. 根据权利要求1-3中任一项所述的方法,其特征在于,所述步骤(1)中所述无机酸的浓度为10~18mol/L。

5. 根据权利要求4所述的方法,其特征在于,所述无机酸选自盐酸、硝酸和硫酸中的一种或多种。

6. 根据权利要求5所述的方法,其特征在于,所述无机酸选自盐酸或硝酸。

7. 根据权利要求5或6所述的方法,其特征在于,所述盐酸的浓度为10~12mol/L。

8. 根据权利要求5或6所述的方法,其特征在于,所述硝酸的浓度为 $14\sim 16\text{mol/L}$ 。
9. 根据权利要求5所述的方法,其特征在于,所述硫酸的浓度为 $15\sim 18\text{mol/L}$ 。
10. 根据权利要求1-3中任一项所述的方法,其特征在于,所述稀土废渣的质量(Kg)和无机酸的体积(L)比为 $1:(1\sim 8)$ 。
11. 根据权利要求10所述的方法,其特征在于,所述稀土废渣的质量(Kg)和无机酸的体积(L)比为 $1:(1\sim 6)$ 。
12. 根据权利要求11所述的方法,其特征在于,所述稀土废渣的质量(Kg)和无机酸的体积(L)比为 $1:(1\sim 4)$ 。
13. 根据权利要求12所述的方法,其特征在于,所述稀土废渣的质量(Kg)和无机酸的体积(L)比为 $1:3$ 或 $1:1$ 。
14. 根据权利要求5所述的方法,其特征在于,
步骤(1)的所述原料液由所述稀土废渣和盐酸混合、加热浸出后得到,其中,总稀土元素的浓度为 0.35mol/L ,自由盐酸的浓度为 0.30mol/L ,钍与总稀土元素的摩尔比为 $1:10$;或者,
步骤(1)的所述原料液由所述稀土废渣和硫酸混合、加热浸出后得到,其中,总稀土元素的浓度为 0.15mol/L ,自由硫酸的浓度为 0.50mol/L ,钍与总稀土的摩尔比为 $1:2.6$;或者,
步骤(1)的所述原料液由所述稀土废渣和硝酸混合、加热浸出后得到,其中,总稀土离子的浓度为 0.25mol/L ,自由硝酸的浓度为 0.40mol/L ,钍与总稀土的摩尔比为 $1:4$ 。
15. 根据权利要求1-3任一项所述的方法,其特征在于,步骤(3)中所述洗涤液为盐酸、硝酸或者硫酸,浓度为 $0.1\sim 1.0\text{mol/L}$ 。
16. 根据权利要求15所述的方法,其特征在于,所述洗涤液的浓度为 $0.3\sim 0.5\text{mol/L}$ 。
17. 根据权利要求16所述的方法,其特征在于,所述洗涤液为 0.5mol/L 的盐酸,或者为 0.3mol/L 的硫酸,或者为 0.5mol/L 的硝酸。
18. 根据权利要求1-3任一项所述的方法,其特征在于,步骤(4)中所述反萃取液为盐酸、硝酸或者硫酸,浓度为 $2.0\sim 6.0\text{mol/L}$ 。
19. 根据权利要求18所述的方法,其特征在于,所述反萃取液的浓度为 $3\sim 6\text{mol/L}$ 。
20. 根据权利要求19所述的方法,其特征在于,所述反萃取液为 6.0mol/L 的盐酸,或者为 3.0mol/L 的硫酸,或者为 6.0mol/L 的硝酸。
21. 根据权利要求1-3任一项所述的方法,其特征在于,所述步骤(2)中有机相和原料液的体积比为 $0.67:1$,或者为 $0.5:1$ 。
22. 根据权利要求1-3任一项所述的方法,其特征在于,步骤(3)中,所述洗涤液与步骤(1)中的原料液的体积比为 $(0.1-1):1$ 。
23. 根据权利要求22所述的方法,其特征在于,步骤(3)中,所述洗涤液与步骤(1)中的原料液的体积比为 $0.25:1$,或者为 $0.2:1$,或者为 $0.5:1$ 。
24. 根据权利要求1-3任一项所述的方法,其特征在于,步骤(4)中,所述反萃取液与步骤(1)中的原料液的体积比为 $(0.1-2):1$ 。
25. 根据权利要求24所述的方法,其特征在于,步骤(4)中,所述反萃取液与步骤(1)中的原料液的体积比为 $0.67:1$ 或者 $0.5:1$ 。
26. 根据权利要求1-3任一项所述的方法,其特征在于,所述萃取和反萃取的温度为 20

℃～35℃；所述萃取时间为5～10分钟。

27. 根据权利要求1-3任一项所述的方法, 其特征在于, 所述方法的整个萃取分离过程在混合澄清槽中进行, 包括n级萃取, m级洗涤和j级反萃取, 其中, $n=4-6$, $m=5-8$, $j=4-6$ 。

28. 根据权利要求27所述的方法, 其特征在于, 有机相从第1级加入, 原料液从第n级加入, 洗涤液从第n+m级加入, 反萃取液从第n+m+j级加入。

一种从稀土废渣中回收钍和稀土元素的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及稀土萃取分离技术领域,更具体地说,涉及一种从稀土废渣中回收钍和稀土元素的方法。

背景技术

[0002] 我国稀土资源丰富,包头白云鄂博稀土矿占我国稀土资源的80%,此外还有氟碳铈矿、独居石矿等,这些稀土矿资源中主要以轻稀土为主,南方离子吸附型稀土矿富含重稀土。稀土矿中还伴生有放射性钍,其在冶炼过程中会进入稀土废渣中,这样既带来资源浪费,又造成环境污染。

[0003] 专利CN201210489542.0公开了一种独居石渣有价成分的分离方法,对硫酸浸出后的料液,采用25-35wt%的P204(二(2-乙基己基)磷酸)萃取钍,之后用3.0mol/L的氢氧化钠溶液进行反萃取,得到固体氢氧化钍,该方法由于在强碱介质中进行反萃取,萃取剂的溶解度大幅增加,导致萃取剂损失很大。

[0004] 专利CN201310052866.2公开了一种离子型稀土冶炼酸溶渣中稀土元素回收的方法,其用酸浸取后,采用草酸沉淀稀土,但钍因共沉淀效应难以进行有效分离。

[0005] 因此,目前需要出现一种新的萃取分离方法,能够从稀土废渣中回收高纯度的钍和稀土元素。

发明内容

[0006] 本发明的目的旨在提供一种从稀土废渣中回收钍和稀土元素的方法,该方法使得钍和稀土元素的分离系数高,且易于反萃。

[0007] 为了实现上述目的,根据本发明的一个方面,提供了一种从稀土废渣中回收钍和稀土元素的方法,包括以下步骤:

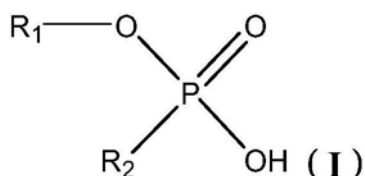
[0008] (1) 将所述稀土废渣和无机酸混合,加热浸出,得到含钍和稀土元素的原料液;

[0009] (2) 使用含有萃取剂的有机相对所述原料液中的钍和稀土元素进行萃取;

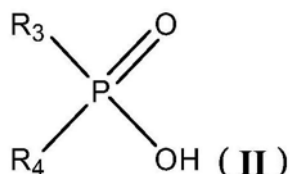
[0010] (3) 使用洗涤液对所述步骤(2)萃取后所得的有机相进行洗涤,以使稀土元素进入水相中,钍留在有机相;

[0011] (4) 使用反萃取液对所述步骤(3)所得的含钍的有机相进行反萃取,使有机相中的钍进入水相;

[0012] 所述萃取剂为式(I)所示的烷基膦酸单烷基酯中的一种或多种和式(II)所示的二烷基次膦酸中的一种或多种的混合萃取剂:



[0013]



[0014] 其中, R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 相同或不同,彼此独立地选自烷基。

[0015] 进一步地,式(I)中, R_1 和 R_2 相同或不同,彼此独立地选自碳原子数为3-20的直链或支链烷基;优选碳原子数为3-20的支链烷基;更优选碳原子数为6-12的支链烷基;还更优选碳原子数为6-10的支链烷基;例如为2,4,4-三甲基戊基、2,2,4-三甲基戊基、2,3,4-三甲基戊基、1,1,3,3-四甲基丁基或2-乙基己基。还更优选地, R_1 和 R_2 相同。

[0016] 进一步地,式(II)中, R_3 和 R_4 相同或不同,彼此独立地选自碳原子数为3-20的直链或支链烷基;优选碳原子数为3-20的支链烷基;更优选碳原子数为6-12的支链烷基;还更优选碳原子数为6-10的支链烷基;例如为2,4,4-三甲基戊基、2,2,4-三甲基戊基、2,3,4-三甲基戊基、1,1,3,3-四甲基丁基或2-乙基己基。还更优选地, R_3 和 R_4 相同;进一步优选地, R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 相同。

[0017] 进一步地,在所述混合萃取剂中,所述烷基磷酸单烷基酯和二烷基次磷酸的体积百分比分别为40~90vol%和10~60vol%。例如可以为50vol%和50vol%,或者为40vol%和60vol%。

[0018] 进一步地,所述步骤(2)中的有机相还包括相改良剂和稀释剂。优选地,在所述有机相中,所述萃取剂、相改良剂和稀释剂的体积百分比分别为1~40vol%、5~30vol%和55~94vol%。

[0019] 优选地,所述相改良剂选自正辛醇、异辛醇、仲辛醇、磷酸三丁酯(TBP)和甲基磷酸二甲庚酯(P350)中的一种或多种。

[0020] 优选地,所述稀释剂为烷烃和芳烃中的一种或多种。更优选地,所述稀释剂选自正庚烷、航空煤油、甲苯、二甲苯、260#溶剂油和磺化煤油中的一种或多种。

[0021] 根据本发明,在步骤(2)的有机相中,所述萃取剂可以是2,4,4-三甲基戊基磷酸-2,4,4-三甲基戊基酯和二(2,4,4-三甲基戊基)次磷酸的混合萃取剂,所述相改良剂可以是异辛醇,所述稀释剂可以是磺化煤油,三者的体积百分比例如可以为10vol%、20vol%和70vol%;或者,

[0022] 所述萃取剂可以是2,2,4-三甲基戊基磷酸-2,2,4-三甲基戊基酯和二(2,2,4-三甲基戊基)次磷酸的混合萃取剂,所述相改良剂可以是TBP,所述稀释剂可以是二甲苯,三者的体积百分比例如可以为20vol%、20vol%和60vol%;或者,

[0023] 所述萃取剂可以是2,3,4-三甲基戊基磷酸-2,3,4-三甲基戊基酯和二(2,3,4-三甲基戊基)次磷酸的混合萃取剂,所述相改良剂可以是仲辛醇,所述稀释剂可以是260#溶剂油,三者的体积百分比例如可以为10vol%、20vol%和70vol%。

[0024] 根据本发明,步骤(2)中的有机相和原料液的体积比为(0.1~2):1。例如可以为

0.67:1,或者0.5:1,或者0.8:1。

[0025] 进一步地,步骤(1)中所述无机酸的浓度为10~18mol/L;可选地,所述无机酸选自盐酸、硝酸和硫酸中的一种或多种;优选为盐酸或硝酸;更优选为盐酸;可选地,所述盐酸的浓度可以为10~12mol/L,所述硝酸的浓度可以为14~16mol/L,所述硫酸的浓度可以为15~18mol/L。

[0026] 可选地,所述稀土废渣的质量(Kg)和无机酸的体积比(L)为1:(1~8);优选为1:(1~6),更优选为1:(1~4);例如稀土废渣的质量和无机酸的体积比可以为1:3或1:1。

[0027] 根据本发明,步骤(1)的所述原料液由所述稀土废渣和盐酸混合、加热浸出后得到,其中,总稀土元素的浓度例如可以为0.35mol/L,自由盐酸的浓度可以为0.30mol/L,钪与总稀土元素的摩尔比可以为1:10;或者,

[0028] 步骤(1)的所述原料液由所述稀土废渣和硫酸混合、加热浸出后得到,其中,总稀土元素的浓度例如可以为0.15mol/L,自由硫酸的浓度可以为0.50mol/L,钪与总稀土的摩尔比可以为1:2.6;或者,

[0029] 步骤(1)的所述原料液由所述稀土废渣和硝酸混合、加热浸出后得到,其中,总稀土离子的浓度例如可以为0.25mol/L,自由硝酸的浓度可以为0.40mol/L,钪与总稀土的摩尔比为1:4。

[0030] 进一步地,步骤(3)中所述洗涤液优选为盐酸、硝酸或者硫酸,浓度为0.1~1.0mol/L;所述洗涤液的浓度优选为0.3~0.5mol/L;具体地,所述洗涤液例如可以为0.5mol/L的盐酸,或者可以为0.3mol/L的硫酸,或者可以为0.5mol/L的硝酸。

[0031] 优选地,步骤(3)中,所述洗涤液与步骤(1)中的原料液的体积比为(0.1-1):1。例如可以为0.25:1,或者0.2:1,或者0.5:1。

[0032] 进一步地,步骤(4)中所述反萃取液为盐酸、硝酸或者硫酸,浓度为2.0~6.0mol/L;所述反萃取液的浓度优选为3~6mol/L;例如,所述反萃取液可以为6.0mol/L的盐酸,或者可以为3.0mol/L的硫酸,或者可以为6.0mol/L的硝酸。

[0033] 根据本发明,步骤(4)中,所述反萃取液与步骤(1)中的原料液的体积比为(0.1-2):1。例如可以为0.67:1或者0.5:1。根据本发明,所述萃取和反萃取的温度优选为20℃~35℃,更优选为23℃~30℃;所述萃取时间优选为5~10分钟。

[0034] 进一步地,上述方法的整个萃取分离过程在混合澄清槽中进行,包括n级萃取,m级洗涤和j级反萃取,其中,n=4-6,m=5-8,j=4-6。

[0035] 优选地,有机相从第1级加入,原料液从第n级加入,洗涤液从第n+m级加入,反萃取液从第n+m+j级加入。

[0036] 与现有技术相比,本发明提供的从稀土废渣中回收钪和稀土元素的方法,由于采用了烷基膦酸单烷基酯和二烷基次膦酸的混合物作为萃取剂,该萃取剂具有较好的协同萃取效应,既兼顾了萃取时的分离选择性,又兼顾了反萃取性能,具有萃取率高,易于反萃的特点和功能,对钪具有很高的分离选择性。采用本发明所提供的萃取剂以及萃取方法进行萃取,可使得萃取分离后水相中的钪纯度高达99.9%以上,稀土中钪的含量下降到0.02%以下,说明萃取分离选择性很好。此外,由于避免了强碱作为反萃取剂的原因,该萃取剂在反萃取阶段还能大幅节约酸碱消耗。本发明提供的萃取分离方法在萃取过程中界面现象良好,且有机相浓度未见明显变化,无需皂化即可循环使用,并且萃取过程中不产生氨

氮废水。因此,本发明提供的是一种清洁高效地回收钽和稀土元素的工艺。

附图说明

[0037] 图1为本发明的从稀土废渣中回收钽和稀土元素的工艺流程示意图。

具体实施方式

[0038] 以下结合实施例和附图对本发明作进一步的详细说明。但本领域技术人员了解,本发明的保护范围不仅限于以下实施例。根据本发明公开的内容,本领域技术人员将认识到在不脱离本发明技术方案所给出的技术特征和范围的情况下,对以上所述实施例做出许多变化和修改都属于本发明的保护范围。下述实施例中所用材料,如无特殊说明,均是商业上购买得到的产品。

[0039] 如上所述,本发明提供了一种从稀土废渣中回收钽和稀土的方法,如图1所示,包括以下步骤:(1)将所述稀土废渣和无机酸混合,加热浸出,得到含钽和稀土元素的原料液;(2)使用含有萃取剂的有机相对所述原料液中的钽和稀土元素进行萃取;(3)使用洗涤液对所述步骤(2)萃取后所得的有机相进行洗涤,以使稀土元素进入水相中,钽留在有机相;(4)使用反萃取液对所述步骤(3)所得的含钽的有机相进行反萃取,使有机相中的钽进入水相;该萃取过程中所采用的萃取剂为式(I)所示的烷基膦酸单烷基酯中的一种或多种和式(II)所示的二烷基次膦酸中的一种或多种的混合萃取剂。

[0040] 本发明中对稀土废渣的来源不做限定,其可以是独居石渣、氟碳铈矿酸溶渣,也可以是南方离子型稀土矿冶炼中和渣。一般稀土废渣中钽的含量为0.01~20wt%。对于稀土废渣和无机酸的混合方式不进行限定,采用本领域技术人员熟知的混合方式即可。

[0041] 根据本发明,所述步骤(1)中的无机酸优选为盐酸、硝酸和硫酸,更优选为盐酸和硝酸,最优选为盐酸。所述无机酸的浓度为10~18mol/L,具体地,所述盐酸的浓度优选为10~12mol/L,所述硝酸的浓度优选为14~16mol/L,所述硫酸的浓度优选为15~18mol/L。本发明将无机酸的浓度限定在上述范围内,主要是考虑到无机酸的活性更强,此时对稀土废渣具有更佳的溶解效果。

[0042] 为了提高生产效率,本发明优选将所述稀土废渣的质量(Kg)和无机酸的体积比(L)控制在1:(1~8)的范围内。更优选为1:(1~6),最优选为1:(1~4)。例如稀土废渣的质量和无机酸的体积比可以为1:3或1:1。

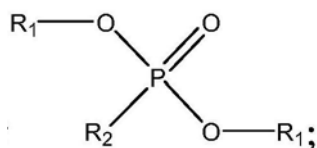
[0043] 根据本发明,将稀土废渣和无机酸混合后,一般加热至60~150℃浸出0.5~3小时,得到含钽和稀土元素的原料液。在所述原料液中,总稀土元素的浓度例如可以为0.1~0.5mol/L,优选为0.15~0.35mol/L;自由酸的浓度可以为0.1~1.0mol/L,优选为0.3~0.5mol/L;钽与总稀土元素的摩尔比可以为1:1~1:15,优选可以为1:2.6~1:10。

[0044] 根据本发明,得到原料液后,采用含有萃取剂的有机相对原料液中的钽和稀土元素的原料液进行萃取。本发明采用烷基膦酸单烷基酯和二烷基次膦酸的混合萃取剂进行萃取,主要是考虑到该混合萃取剂萃取率高,易于反萃,避免了强碱作为反萃取剂,减少了萃取剂的损失,同时节约了酸的消耗量。

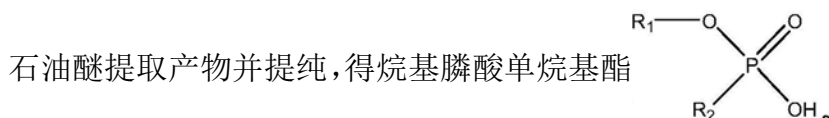
[0045] 本发明对于所述具有式(I)结构的烷基膦酸单烷基酯的来源不进行限定,可以为市售,也可以自制。或者可以按照以下方法制备:

[0046] 1) 反应容器中加入醇 R_1OH ，置于 $10\sim 30^\circ C$ 并搅拌下，滴加三氯化磷，耗时1小时。升温到 $60^\circ C$ 搅拌0.5小时，然后减压蒸馏氯代烷，得粗亚磷酸二酯 $(R_1O)_2POH$ ；

[0047] 2) 反应容器中加入步骤1) 所得的产物粗亚磷酸二酯，加入乙醇钠，减压蒸馏出乙醇。加入相应的氯代烷 R_2Cl ，加热回流5小时，加水分层，油层减压回收氯代烷，得中性酯



[0048] 3) 反应容器中加入步骤2) 中得到的中性酯，加入盐酸，加热回流10小时，冷却后用



[0049] 其中，所述醇 R_1OH 、三氯化磷、氯代烷 R_2Cl 的质量比优选为 $(90\sim 100) : (30\sim 40) : (105\sim 115)$ ；所述乙醇钠的体积分数优选为 $20\sim 25vol\%$ ；所述盐酸的体积分数为 $15\sim 25vol\%$ 。

[0050] 根据本发明，对于二烷基次磷酸的来源不进行限定，可以为市售产品，也可以优选按照 PH_3 高压加成法、次亚磷酸钠加成法，或者徐光宪、袁承业《稀土的溶剂萃取》中公开的格氏试剂法进行制备。

[0051] 根据本发明，在混合萃取剂中，所述烷基磷酸单烷基酯和二烷基次磷酸的体积百分比分别为 $40\sim 90vol\%$ 和 $10\sim 60vol\%$ 。本发明将两种萃取剂的体积百分比限定在上述范围内，主要是考虑到烷基磷酸单烷基酯和二烷基次磷酸的混合萃取剂能够产生明显的协同萃取效应，既兼顾了萃取时的分离选择性，又兼顾了反萃取性能。如果萃取剂烷基磷酸单烷基酯的加入量过多会出现反萃取困难，萃取界面乳化等问题；相反，如果二烷基次磷酸的加入量过多会出现钪和稀土元素的萃取率低，稀土元素收率下降的问题。因此，经综合考虑，本发明将两种萃取剂的体积比限定在上述范围内。

[0052] 本发明可以采用烷基磷酸单烷基酯和二烷基次磷酸的混合萃取剂作为有机相进行萃取，在本发明的一个优选实施方式中，还可以将混合萃取剂、相改良剂和稀释剂的混合物作为有机相进行萃取。根据本发明，加入相改良剂的目的是改善萃取时的界面现象，加速分相速率，避免固体萃合物的生成；加入稀释剂的目的是降低萃取剂粘度，增加有机相的有效负载量。加入相改良剂和稀释剂有利于减小分相时间，使萃取工艺能够平稳运行。优选地，所述混合萃取剂、相改良剂和稀释剂的体积百分比分别为 $1\sim 40vol\%$ 、 $5\sim 30vol\%$ 和 $55\sim 94vol\%$ 。本发明进一步限定三者的体积百分比，主要是考虑到在上述范围内的比例可以更好地实现钪和稀土元素的高效萃取和分离，否则会影响钪和稀土元素的分离效果，进而影响到产品的纯度和收率。

[0053] 根据本发明，采用有机相对原料液进行萃取后，钪和稀土元素进入到有机相中。之后采用洗涤液对萃取后的有机相进行洗涤，以使稀土元素进入水相中，钪留在有机相。本发明所采用的洗涤液可以为盐酸、硝酸或者硫酸。所述洗涤液的浓度可以为 $0.1\sim 1.0mol/L$ 。采用该浓度范围的洗涤液主要是考虑到可以更加有效地将有机相中的稀土元素洗涤下来使其进入水相，否则若洗涤液的浓度太高会将钪和稀土元素一并洗涤下来进入水相，若洗涤液的浓度太低则不能更好地将稀土洗涤使其进入水相，均不利于萃取的进行。优选洗涤

液的浓度可以为0.3~0.5mol/L。例如洗涤液可以为0.5mol/L的盐酸,或者可以为0.3mol/L的硫酸,或者可以为0.5mol/L的硝酸。

[0054] 根据本发明,采用洗涤液进行洗涤后,还包括采用反萃取液对留在有机相中的钪进行反萃取。所述反萃取液可以为盐酸、硝酸或者硫酸,反萃取液的浓度优选为2.0~6.0mol/L;优选浓度为3~6mol/L。例如反萃取液可以为6.0mol/L的盐酸,或者可以为3.0mol/L的硫酸,或者可以为6.0mol/L的硝酸。

[0055] 根据本发明,所述萃取和反萃取的温度优选为20℃~35℃,更优选为23℃~30℃;所述萃取时间优选为5~10分钟。如果萃取和反萃取的温度太高或太低,会影响有机相和水相的分相效果;同样,如果萃取和反萃取的时间过长或过短,会影响钪和稀土的分离效果。

[0056] 根据本发明,上述方法的整个萃取分离过程在混合澄清槽中进行,包括n级萃取,m级洗涤和j级反萃取,其中,n=4-6,m=5-8,j=4-6。优选地,有机相从第1级加入,原料液从第n级加入,洗涤液从第n+m级加入,反萃取液从第n+m+j级加入。

[0057] 萃取分离过程完成后,采用ICP-OES法对水相中的钪和稀土元素进行测定,具体参照《JY/T015-1996感耦等离子体原子发射光谱方法通则》。经测定,采用本发明提供的萃取分离方法可使稀土废渣中钪和稀土进行高效回收和分离,钪的纯度达到99.9%以上,稀土中钪的含量下降到0.01%以下。

[0058] 为了进一步说明本发明,以下结合实施例对本发明提供的一种重稀土元素的萃取分离方法进行详细描述。

[0059] 实施例1

[0060] 1) 配制原料液:

[0061] 取南方离子型稀土矿冶炼酸溶渣1Kg,以固液比1:3加入浓度为10mol/L的盐酸3.0L溶解,加热至60℃浸出3小时,稀释后得到含钪和稀土元素的原料液。在所述原料液中,总稀土元素的浓度为0.35mol/L,自由盐酸的浓度为0.30mol/L,钪与总稀土元素的摩尔比为1:10。

[0062] 2) 配制有机相:取2,4,4-三甲基戊基膦酸-2,4,4-三甲基戊基酯和二(2,4,4-三甲基戊基)次膦酸以体积百分比50vol%和50vol%组成混合萃取剂,将混合萃取剂、相改良剂异辛醇与稀释剂磺化煤油按照体积百分比10vol%、20vol%和70vol%混合,组成有机相。

[0063] 3) 萃取和反萃取:

[0064] 如图1所示,采用有机相对原料液中的钪和稀土元素萃取(有机相和原料液的体积比为0.67:1)、洗涤液洗涤(所述洗涤液与原料液的体积比为0.25:1)以及反萃取液反萃取(所述反萃取液与原料液的体积比为0.67:1):在0.35L混合澄清槽中进行分馏萃取和反萃取,水相和有机相在混合室停留时间为8分钟。萃取级数n为4级,洗涤级数m为5级,反萃级数j为5级。洗涤液为0.5mol/L盐酸,反萃取液为6.0mol/L的盐酸。有机相无需皂化,从第1级加入。原料液从第4级加入,洗涤液从第9级加入,反萃取液从第14级加入。

[0065] 经过分馏萃取和反萃取,钪和稀土得到较好地分离,采用ICP-OES方法对水相中的钪以及稀土中钪的含量进行测定,结果表明钪的纯度达到99.99%,经萃取分离后,稀土中钪的含量小于0.01wt%。

[0066] 实施例2

[0067] 1) 配制原料液:取独居石渣1Kg,以固液比1:1加入浓度为18mol/L的硫酸1L溶解,

加热至150℃浸出0.5小时,稀释后得到含钍和稀土元素的原料液。在所述原料液中,总稀土元素的浓度为0.15mol/L,自由硫酸的浓度为0.50mol/L,钍与总稀土元素的摩尔比为1:2.6。

[0068] 2) 配制有机相:取2,2,4-三甲基戊基膦酸-2,2,4-三甲基戊基酯和二(2,2,4-三甲基戊基)次膦酸,以体积百分比为40vol%和60vol%组成混和萃取剂。将萃取剂、相改良剂TBP与稀释剂二甲苯混合,组成有机相,有机相中萃取剂、相改良剂TBP与稀释剂二甲苯的体积百分比为20vol%、20vol%和60vol%。

[0069] 3) 萃取和反萃取:

[0070] 如图1所示,采用有机相对原料液中的钍和稀土元素萃取(有机相和原料液的体积比为0.5:1)、洗涤液洗涤(所述洗涤液与原料液的体积比为0.25:1)以及反萃取液反萃取(所述反萃取液与原料液的体积比为0.5:1):在小型离心萃取器中进行分馏萃取和反萃取,水相和有机相在混合室停留时间为8分钟。萃取级数n为5级,洗涤级数m为5级,反萃级数j为5级。洗涤液为0.3mol/L的硫酸,反萃取液为3.0mol/L的硫酸。有机相无需皂化,从第1级加入。原料液从第5级加入,洗涤液从第10级加入,反萃取液从第15级加入。

[0071] 经过分馏萃取和反萃取,钍和稀土得到较好地分离,采用ICP-OES方法对水相中的钍以及稀土中钍的含量进行测定,结果表明钍的纯度达到99.95%,稀土中钍的含量小于0.01wt%。

[0072] 实施例3

[0073] 1) 配制原料液:取氟碳铈矿中和渣1Kg,以固液比1:3加入浓度为14mol/L的浓硝酸3.0L溶解,加热至100℃浸出2小时,稀释后得到含钍和稀土元素的原料液。在所述原料液中,总稀土元素的浓度为0.25mol/L,自由硝酸的浓度为0.40mol/L,钍与总稀土元素的摩尔比为1:4。

[0074] 2) 配制有机相:取2,3,4-三甲基戊基膦酸-2,3,4-三甲基戊基酯和二(2,3,4-三甲基戊基)膦酸以体积百分比为50vol%和50vol%组成混合萃取剂。将混合萃取剂、相改良剂仲辛醇与稀释剂260#溶剂油按照体积百分比为10vol%、20vol%和70vol%混合,组成有机相。

[0075] 3) 萃取和反萃取:

[0076] 如图1所示,采用有机相对原料液中的钍和稀土元素萃取(有机相和原料液的体积比为0.8:1)、洗涤液洗涤(所述洗涤液与原料液的体积比为0.5:1)以及反萃取液反萃取(所述反萃取液与原料液的体积比为0.5:1):在0.35L混合澄清槽中进行分馏萃取和反萃取,水相和有机相在混合室停留时间为10分钟。萃取级数n为6级,洗涤级数m为8级,反萃级数j为6级。洗涤液为0.5mol/L的硝酸,反萃取液为6.0mol/L的硝酸。有机相无需皂化,从第1级加入。原料液从第6级加入,洗涤液从第14级加入,反萃取液从第20级加入。

[0077] 经过分馏萃取和反萃取,钍和稀土得到较好地分离,采用ICP-OES方法对水相中的钍以及稀土中钍的含量进行测定,结果表明钍的纯度达到99.999%,稀土中钍的含量小于0.01%。

[0078] 实施例4

[0079] 1) 配制原料液:

[0080] 取南方离子型稀土矿冶炼酸溶渣1Kg,以固液比1:3加入浓度为10mol/L的盐酸

3.0L溶解,加热至60℃浸出3小时,稀释后得到含钽和稀土元素的原料液。在所述原料液中,总稀土元素的浓度为0.35mol/L,自由盐酸的浓度为0.30mol/L,钽与总稀土元素的摩尔比为1:10。

[0081] 2) 配制有机相:取2,4,4-三甲基戊基膦酸-2,2,4-三甲基戊基酯和(2,4,4-三甲基戊基)(2,2,4-三甲基戊基)次膦酸以体积百分比50vol%和50vol%组成混合萃取剂,将混合萃取剂、相改良剂异辛醇与稀释剂磺化煤油按照体积百分比10vol%、20vol%和70vol%混合,组成有机相。

[0082] 3) 萃取和反萃取:

[0083] 如图1所示,采用有机相对原料液中的钽和稀土元素萃取(有机相和原料液的体积比为0.67:1)、洗涤液洗涤(所述洗涤液与原料液的体积比为0.25:1)以及反萃取液反萃取(所述反萃取液与原料液的体积比为0.67:1):在0.35L混合澄清槽中进行分馏萃取和反萃取,水相和有机相在混合室停留时间为8分钟。萃取级数n为4级,洗涤级数m为5级,反萃级数j为5级。洗涤液为0.5mol/L盐酸,反萃取液为6.0mol/L的盐酸。有机相无需皂化,从第1级加入。原料液从第4级加入,洗涤液从第9级加入,反萃取液从第14级加入。

[0084] 经过分馏萃取和反萃取,钽和稀土得到较好地分离,采用ICP-OES方法对水相中的钽以及稀土中钽的含量进行测定,结果表明钽的纯度达到99.9%,经萃取分离后,稀土中钽的含量小于0.02wt%。

[0085] 对比例1

[0086] 1) 配制原料液:

[0087] 取南方离子型稀土矿冶炼酸溶渣1Kg,以固液比1:3加入浓度为10mol/L的盐酸3.0L溶解,加热至60℃浸出3小时,稀释后得到含钽和稀土元素的原料液。在所述原料液中,总稀土元素的浓度为0.35mol/L,自由盐酸的浓度为0.30mol/L,钽与总稀土元素的摩尔比为1:10。

[0088] 2) 配制有机相:取2,4,4-三甲基戊基膦酸-2,4,4-三甲基戊基酯作为萃取剂,将萃取剂、相改良剂异辛醇与稀释剂磺化煤油按照体积百分比10vol%、20vol%和70vol%混合,组成有机相。

[0089] 3) 萃取和反萃取:

[0090] 如图1所示,采用有机相对原料液中的钽和稀土元素萃取(有机相和原料液的体积比为0.67:1)、洗涤液洗涤(所述洗涤液与原料液的体积比为0.25:1)以及反萃取液反萃取(所述反萃取液与原料液的体积比为0.67:1):在0.35L混合澄清槽中进行分馏萃取和反萃取,水相和有机相在混合室停留时间为8分钟。萃取级数n为4级,洗涤级数m为5级,反萃级数j为5级。洗涤液为0.5mol/L盐酸,反萃取液为6.0mol/L的盐酸。有机相无需皂化,从第1级加入。原料液从第4级加入,洗涤液从第9级加入,反萃取液从第14级加入。

[0091] 经过分馏萃取和反萃取,钽和稀土得到较好地分离,采用ICP-OES方法对水相中的钽以及稀土中钽的含量进行测定,结果表明钽的纯度达到80.72%,经萃取分离后,稀土中钽的含量约10.5wt%。

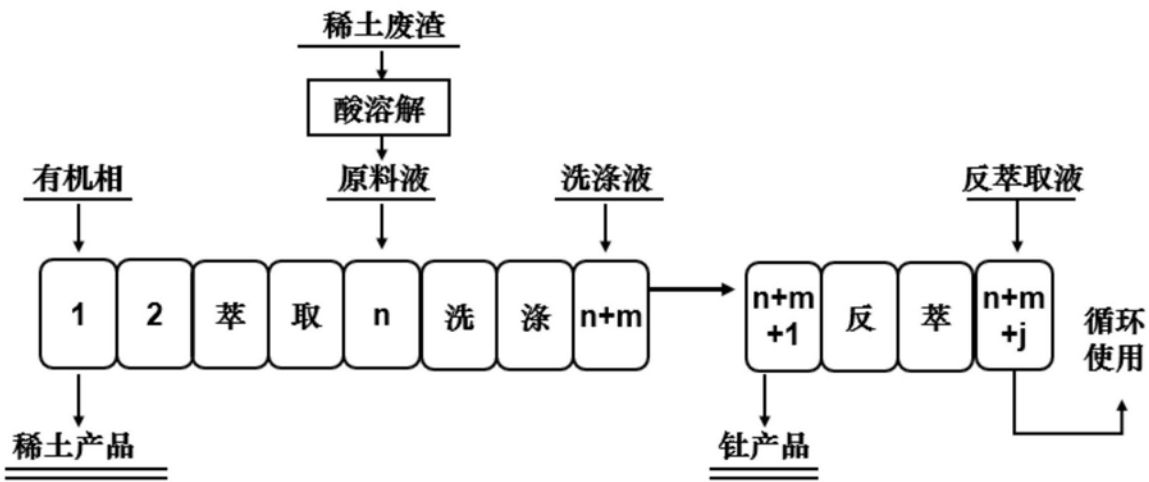


图1