



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106916949 B

(45)授权公告日 2018.07.13

(21)申请号 201710176175.1

G22B 59/00(2006.01)

(22)申请日 2017.03.23

审查员 王燕

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 106916949 A

(43)申请公布日 2017.07.04

(73)专利权人 南昌航空大学

地址 330031 江西省南昌市丰和南大道696号

(72)发明人 钟学明

(74)专利代理机构 南昌市平凡知识产权代理事务

所 36122

代理人 张文杰

(51)Int.Cl.

G22B 3/38(2006.01)

G22B 3/04(2006.01)

权利要求书1页 说明书4页 附图1页

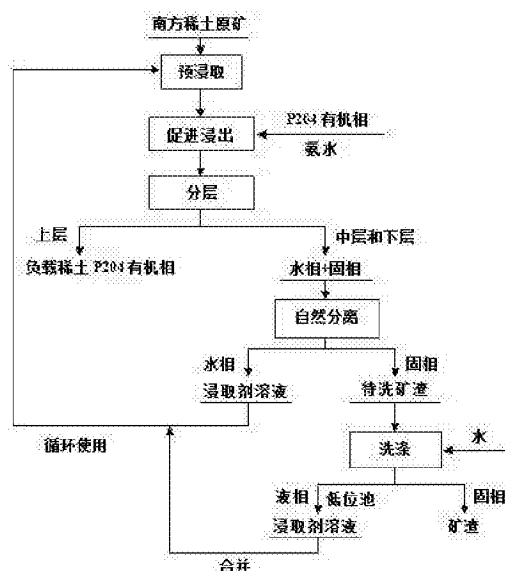
(54)发明名称

P204萃取法从南方稀土矿中提取稀土的工艺

(57)摘要

本发明公开P204萃取法从南方稀土矿中提取稀土的工艺,具体以南方离子吸附型稀土原矿为原料,以硫酸铵、氯化钠或氯化铵为浸取剂, P204为萃取剂, TBP为破乳剂, 氨水或氢氧化钠为中和剂, 萃取剂P204促进浸取剂浸出原料中的稀土离子。首先,以浸取剂溶液润湿稀土原矿且浸取其中部分稀土离子。其次,搅拌下加入P204与TBP的煤油溶液,促进稀土离子的浸出。采用间歇式搅拌,最后一次搅拌开始加入氨水溶液或氢氧化钠溶液。最后,静置分层,上层为负载稀土的P204有机相,直接用于稀土的分馏萃取分离。本发明工艺流程短,稀土提取率高达94%~97%,无废水排放,绿色化程度高。

CN 106916949 B



1.P204萃取法从南方稀土矿中提取稀土的工艺,其特征在于:所述的工艺以南方离子吸附型稀土原矿为原料,P204为萃取剂,TBP为破乳剂,氨水或氢氧化钠为中和剂;具体如下:

按照1 kg稀土原矿加入浸取剂水溶液的体积3 L~5 L的数量关系,在反应器中加入以氧化物计稀土质量百分数为0.05%~0.3%的稀土原矿、质量百分比浓度为0.1%~1.0%和pH值为3~5的浸取剂水溶液,搅拌混合10 min~15 min;然后,按照1 kg稀土原矿加入0.03 L~0.18 L 的P204有机相的体积的数量关系,在反应器中加入P204浓度为1 mol/L、TBP体积百分比浓度为10%~20%的P204与TBP的煤油溶液,隔10 min~15 min,搅拌10 min~15 min,共搅拌5次~8次;第3次搅拌开始时,按照1 kg稀土原矿加入氨水溶液或氢氧化钠溶液0.03 L~0.18 L的数量关系,在反应器中加入浓度为3 mol/L的氨水溶液或氢氧化钠溶液;静置分层2小时;分层完成后,上层为负载稀土的P204有机相,中层为水相,下层为稀土固相矿渣;从反应器下端放出水相和固相矿渣,获得的负载稀土的P204有机相直接用于稀土的分馏萃取分离;放出的水相和稀土固相矿渣混合物置于坡度度数为 10° ~ 15° 的斜面上,水相自然流入低位池中;用pH值为8~9的水洗涤待洗固相矿渣2次~3次,淋洗后的溶液自然流入低位池;合并于低位池的溶液为浸取剂水溶液,调节其中浸取剂的质量百分浓度在0.1%~1.0% 范围内、pH值在3~5范围内用作稀土离子的浸取剂水溶液,从而实现浸取剂的循环使用;稀土提取率为94%~97%;

所述的浸取剂为硫酸铵或氯化钠或氯化铵。

P204萃取法从南方稀土矿中提取稀土的工艺

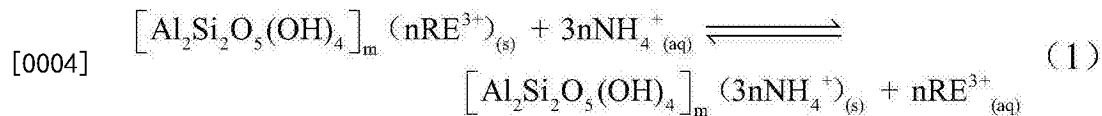
技术领域

[0001] 本发明P204萃取法从南方稀土矿中提取稀土的工艺,涉及以南方离子吸附型稀土原矿为原料,P204为萃取剂,TBP为破乳剂,氨水或氢氧化钠为中和剂,萃取剂和中和剂共同促进浸取剂浸出南方离子吸附型稀土原矿中的稀土离子,从而实现稀土元素的高效提取。本发明属于稀土提取技术领域。

背景技术

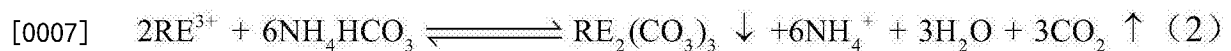
[0002] 南方稀土矿是主要分布在我国南方诸省而世界稀缺的离子吸附型稀土原矿,其中的稀土元素以阳离子状态吸附于具有交换吸附阳离子性能的高岭石等铝硅酸盐矿物上。原生的南方稀土矿中稀土含量以稀土氧化物(REO)计为0.05%~0.3%,品位较低,对提取带来不利影响。提取方法均属于浸取法,工艺技术的实施方式有池浸、堆浸和原地浸。池浸工艺基本上被淘汰,目前主要采用堆浸和原地浸。浸取剂主要有氯化钠、氯化铵、硫酸铵等。由于硫酸铵对环境的影响最小,目前的浸取剂水溶液(浸取剂溶液)普遍选用质量百分浓度为2%~5%的硫酸铵溶液。工业化生产中,未浸出等因素会降低堆浸的提取率(回收率),而渗漏等因素则会降低原地浸的稀土提取率,实际生产中的稀土提取率约为70%。

[0003] 硫酸铵浸出南方稀土矿中稀土离子的反应原理为:



[0005] 反应式(1)中,m和n为整数;下标“s”表示固相;下标“aq”表示液相中的水合离子。

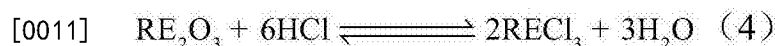
[0006] 由于南方稀土矿中的稀土品位较低,因此浸出液(浸取后获得的溶液)中稀土浓度较低,仅为0.5g/L~2g/L;而且浸取剂水溶液的用量必须大大过量,因此浸出液中含有大量浸取剂硫酸铵。最终导致浸出液不能直接作为萃取分离的料液,需通过净化和沉淀等将稀土转化为氧化稀土精矿。含有稀土离子和过量硫酸铵的浸出液,通常加入沉淀剂碳酸氢铵来沉淀稀土。碳酸氢铵沉淀稀土离子的反应为:



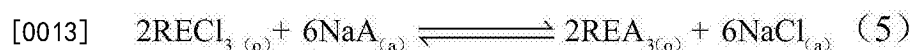
[0008] 反应(2)中,沉淀剂碳酸氢铵通常需要过量100%左右。因此,沉淀母液成为含有硫酸铵和碳酸氢铵的氨氮废液,不能循环使用。碳酸稀土沉淀物经过过滤、洗涤和灼烧获得氧化稀土精矿。碳酸稀土的灼烧分解反应为:



[0010] 氧化稀土精矿经盐酸溶解,获得氯化稀土料液:



[0012] 在获得氯化稀土料液之后,通常采用P507或P204进行萃取分离。P507或P204萃取时,需要预先对萃取剂进行钠皂化或钙皂化。以钠皂化为例,萃取分离反应为:



[0014] 反应式(5)中,NaA表示钠皂化P507或P204萃取剂;下标“o”表示有机相;下标“a”表示水相。

[0015] 不难看出,现有的离子吸附型稀土原矿从浸出到进入萃取分离主要存在以下缺点:1)工业化生产中,浸取工艺的稀土提取率约为70%,稀土的收率低;2)需要经历浸出、沉淀、过滤、洗涤、灼烧、酸溶和萃取等工艺步骤,工艺流程长,进一步降低了稀土提取率;3)水和浸取剂硫酸铵的消耗量均大;4)浸取剂硫酸铵不能循环使用,氨氮废水排放量大,污染环境。顺便在此说明一下,上述工艺步骤沉淀、过滤、洗涤、灼烧和酸溶,每一步均会导致1%~2%的稀土损失。

发明内容

[0016] 本发明P204萃取法从南方稀土矿中提取稀土的工艺针对南方稀土矿从浸出到进入萃取分离工艺过程中的诸多缺点,提供一种从南方离子吸附型稀土原矿中直接萃取稀土元素的新工艺。

[0017] 本发明以硫酸铵、氯化钠或氯化铵为浸取剂,二(2-乙基己基)磷酸(P204)为萃取剂,磷酸三丁酯(TBP)为破乳剂,氨水或氢氧化钠为中和剂,萃取剂和中和剂共同促进浸取剂浸出南方离子吸附型稀土原矿中的稀土离子。本发明P204萃取法从南方稀土矿中提取稀土的工艺,具体如下:

[0018] 按照1kg稀土原矿加入浸取剂水溶液的体积3L~5L的数量关系,在反应器中加入以氧化物计稀土质量百分数为0.05%~0.3%的稀土原矿、质量百分比浓度为0.1%~1.0%和pH值为3~5的浸取剂水溶液,搅拌混合10min~15min。然后,按照1kg稀土原矿加入0.03L~0.18L的P204有机相的体积的数量关系,在反应器中加入P204浓度为1mol/L、TBP体积百分比浓度为10%~20%的P204与TBP的煤油溶液,隔10min~15min,搅拌10min~15min,共搅拌5次~8次。第3次搅拌开始时,按照1kg稀土原矿加入氨水溶液或氢氧化钠溶液0.03L~0.18L的数量关系,在反应器中加入浓度为3mol/L的氨水溶液或氢氧化钠溶液。静置分层2小时。分层完成后,上层为负载稀土的P204有机相,中层为水相,下层为稀土固相矿渣。从反应器下端放水相和固相矿渣,获得的负载稀土的P204有机相直接用于稀土的分馏萃取分离。放出的水相和稀土固相矿渣混合物置于坡度度数为10°~15°的斜面上,水相自然流入低位池中。用pH值为8~9的水洗涤待洗固相矿渣2次~3次,淋洗后的溶液自然流入低位池。合并于低位池的溶液为浸取剂水溶液,调节其中浸取剂的质量百分浓度在0.1%~1.0%范围内、pH值在3~5范围内用作稀土离子的浸取剂水溶液,从而实现浸取剂的循环使用。稀土提取率为94%~97%。

[0019] 所述的浸取剂为硫酸铵或氯化钠或氯化铵。

[0020] 本发明的有益效果:1)由于萃取剂P204和中和剂能够共同促进浸取剂的浸出而提高稀土的浸出率,因此稀土提取率高达94%~97%;2)从稀土浸出到萃取分离的工艺流程短,进一步减少了稀土的损失;3)浸取剂可以循环使用,萃取剂P204在实施分馏萃取分离稀土之后也可以循环使用,无废水排放,无二氧化碳排放,绿色化程度高;4)不需要使用沉淀剂碳酸氢铵和溶解剂盐酸,提取稀土元素的成本显著降低;5)浸取与萃取合二为一,所获得的负载稀土的P204有机相可以直接用于稀土的分馏萃取分离,稀土浸取与萃取分离工艺衔接良好;6)由于浸取剂水溶液可以循环使用,水和浸取剂的消耗量均很低;7)浸取剂水溶液

中浸取剂的浓度显著低于现有方法;8)残留在矿渣土壤中的浸取剂的含量低,对土壤和环境的影响极小。

附图说明

[0021] 图1:本发明P204萃取法从南方稀土矿中提取稀土的工艺流程图。

具体实施方式

[0022] 下面结合具体实施例对本发明P204萃取法从南方稀土矿中提取稀土的工艺作进一步描述。

[0023] 实施例1

[0024] 在体积为20000L的反应器中,加入3000kg以氧化物计稀土质量百分数为0.3%的稀土原矿,加入12000L浓度为1.0%和pH值为4的硫酸铵水溶液,搅拌混合12min。然后,加入540LP204浓度为1mol/L、TBP体积百分比浓度为15%的P204与TBP的煤油溶液,隔12min,搅拌12min,共搅拌7次;第3次搅拌开始时,加入540L浓度为3mol/L的氨水溶液。静置分层2小时。分层完成后,上层为负载稀土的P204有机相,中层为水相,下层为稀土固相矿渣。从反应器下端放出水相和固相矿渣,获得的负载稀土的P204有机相直接用于稀土的分馏萃取分离。放出的水相和稀土固相矿渣混合物置于坡度度数为13°的斜面上,水相自然流入低位池中。用pH值为8的水洗涤待洗固相矿渣3次,淋洗后的溶液自然流入低位池。合并于低位池的溶液为硫酸铵水溶液,调节其中硫酸铵的质量百分浓度为1.0%和pH值为4后用作稀土离子的浸取剂水溶液,从而实现硫酸铵的循环使用。稀土提取率为97%。

[0025] 实施例2

[0026] 在体积为20000L的反应器中,加入3000kg以氧化物计稀土质量百分数为0.3%的稀土原矿,加入10000L浓度为0.3%和pH值为3的硫酸铵水溶液,搅拌混合15min。然后,加入540LP204浓度为1mol/L、TBP体积百分比浓度为10%的P204与TBP的煤油溶液,隔15min,搅拌15min,共搅拌6次;第3次搅拌开始时,加入540L浓度为3mol/L的氨水溶液。静置分层2小时。分层完成后,上层为负载稀土的P204有机相,中层为水相,下层为稀土固相矿渣。从反应器下端放出水相和固相矿渣,获得的负载稀土的P204有机相直接用于稀土的分馏萃取分离。放出的水相和稀土固相矿渣混合物置于坡度度数为12°的斜面上,水相自然流入低位池中。用pH值为8的水洗涤待洗固相矿渣3次,淋洗后的溶液自然流入低位池。合并于低位池的溶液为硫酸铵水溶液,调节其中硫酸铵的质量百分浓度为0.3%和pH值为3后用作稀土离子的浸取剂水溶液,从而实现浸取剂硫酸铵的循环使用。稀土提取率为96%。

[0027] 实施例3

[0028] 在体积为20000L的反应器中,加入2500kg以氧化物计稀土质量百分数为0.2%的稀土原矿,加入12500L浓度为0.5%和pH值为5的氯化钠水溶液,搅拌混合10min。然后,加入300LP204浓度为1mol/L、TBP体积百分比浓度为20%的P204与TBP煤油溶液,隔10min,搅拌10min,共搅拌8次。第3次搅拌开始时,加入300L浓度为3mol/L的氢氧化钠溶液。静置分层2小时。分层完成后,上层为负载稀土的P204有机相,中层为水相,下层为稀土固相矿渣。从反应器下端放出水相和固相矿渣,获得的负载稀土的P204有机相直接用于稀土的分馏萃取分离。放出的水相和稀土固相矿渣混合物置于坡度度数为15°的斜面上,水相自然流入低位池

中。用pH值为9的水洗涤待洗固相矿渣2次,淋洗后的溶液自然流入低位池。合并于低位池的溶液为氯化钠水溶液,调节其中氯化钠的质量百分浓度为0.5%和pH值为5后用作稀土离子的浸取剂水溶液,从而实现浸取剂氯化钠的循环使用。稀土提取率为95%。

[0029] 实施例4

[0030] 在体积为20000L的反应器中,加入4000kg以氧化物计稀土质量百分数为0.05%的稀土原矿,加入12000L浓度为0.1%和pH值为4的氯化铵水溶液,搅拌混合15min。然后,加入120LP204浓度为1mol/L、TBP体积百分比浓度为15%的P204与TBP的煤油溶液,隔15min,搅拌15min,共搅拌5次。第3次搅拌开始时,加入120L浓度为3mol/L的氨水溶液。静置分层2小时。分层完成后,上层为负载稀土的P204有机相,中层为水相,下层为稀土固相矿渣。从反应器下端放出水相和固相矿渣,获得的负载稀土的P204有机相直接用于稀土的分馏萃取分离。放出的水相和稀土固相矿渣混合物置于坡度度数为10°的斜面上,水相自然流入低位池中。用pH值为9的水洗涤待洗固相矿渣2次,淋洗后的溶液自然流入低位池。合并于低位池的溶液为氯化铵水溶液,调节其中氯化铵的质量百分浓度为0.1%和pH值为4后用作稀土离子的浸取剂水溶液,从而实现浸取剂氯化铵的循环使用。稀土提取率为94%。

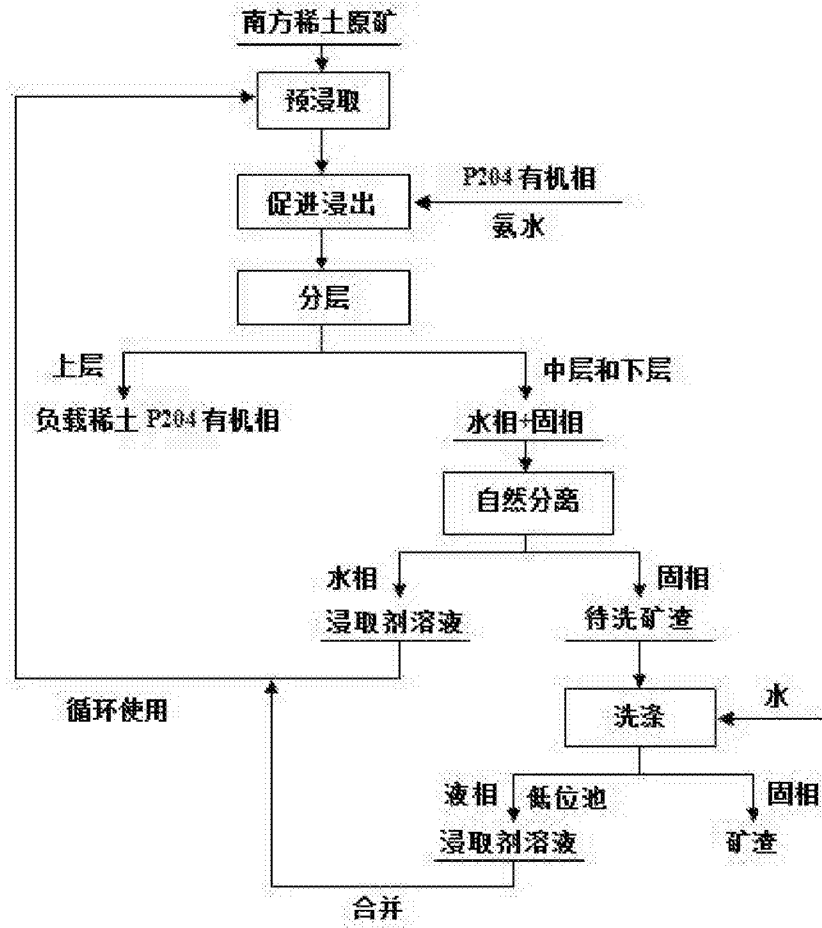


图1