

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C22B 3/28

//C22B60:02,59:00



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 02123913.4

[43] 公开日 2003年2月5日

[11] 公开号 CN 1394971A

[22] 申请日 2002.7.9 [21] 申请号 02123913.4

[71] 申请人 中国科学院长春应用化学研究所

地址 130022 吉林省长春市人民大街 159 号

[72] 发明人 李德谦 左 勇 白 彦 王忠怀

权利要求书 1 页 说明书 9 页

[54] 发明名称 一种从硫磷混酸体系中萃取分离钍和提取氯化稀土的工艺

[57] 摘要

本发明属于一种从硫磷混酸体系中萃取分离钍和提取氯化稀土的工艺。该工艺采用伯胺添加混合醇为萃取剂，直接对稀土料液进行分馏萃取钍，分离后稀土溶液中钍含量为 $\text{ThO}_2/\text{REO} \leq 5 \times 10^{-6}$ ，有机相中的钍用硝酸逆流反萃得到硝酸钍产品，纯度 99%，钍回收率达 99%，萃余稀土溶液中的铁和磷通过氧化镁沉淀法除去，滤液中的稀土以氨化 P_{507} -煤油萃入有机相，再以盐酸逆流反萃，得混合氯化稀土，回收率为 99%。有机相也可以回收循环使用。本发明工艺直接萃取分离钍，大大缩短了有害物质 ThO_2 的放射性污染；萃取钍有机相中混合醇比例的降低减少了对环境的负面影响；工艺流程简单，化工原料消耗少，产品回收率高，是一个无公害的绿色分离流程。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 一种从硫磷混酸体系中萃取分离钍和提取氯化稀土的工艺, 其特征在于选择的体系中含 0.35~0.8 摩尔/升硫酸, 稀土氧化物总量为 20~60 克/升, 钍含量 0.1~0.5 克/升, 铁含量 2~10 克/升, 磷含量 1~10 克/升, 氟含量 0.5~2 克/升, 钙含量 0.4~1.3 克/升, 硅含量 1.2~3.7 克/升;

工艺步骤如下: 首先以体积比 1~10%伯胺, 添加 1~5%混合醇为萃取剂, 稀释剂为煤油, 萃取段级数 3~7, 洗涤段级数 6~8, 洗液为 0.1~1 摩尔/升硝酸, 有机相、料液、洗液流比为 0.8~1.3 : 4 : 0.1~0.25, 有机相中的钍用 0.5~3 摩尔/升硝酸经 3~5 级逆流反萃得到硝酸钍产品, 纯度 99%, 钍回收率达 99%。

2. 如权利要求 1 所述的从硫磷混酸体系中萃取分离钍和提取氯化稀土的工艺, 其萃取剂伯胺为含有 19~23 个碳的直链烷烃。

3. 如权利要求 1 所述的从硫磷混酸体系中萃取分离钍和提取氯化稀土的工艺, 萃余稀土溶液中的铁和磷通过氧化镁沉淀法除去, 先按每升加入 40~130 克 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 再加入 18~43 克 MgO , 调节 pH 值至 3~4, 并在 85~90°C 下搅拌半小时, 抽滤, 洗涤滤渣 2~3 次, 合并滤液; 对滤液中的稀土进行萃取转型, 先以氯化 P_{507} -煤油经 5 级萃取、4 级洗涤, 流比为 1 : 0.5~1.6 : 0.15, 将稀土萃入有机相, 再以 2~4 摩尔/升盐酸 7~8 级逆流反萃, 流比为 1 : 0.075~0.15, 得混合氯化稀土, 回收率为 99%。

一种从硫磷混酸体系中萃取分离钷和提取氯化稀土的工艺

技术领域:

本发明属于一种从硫磷混酸体系中萃取分离钷和提取氯化稀土的工艺。

背景技术:

中国专利 98122348.6 公开了一种从氟碳铈矿浸出液中萃取分离铈、钷的工艺。该专利以萃取剂 TRPO-烷烃组成的有机相进行分馏萃取铈(IV), 得到含铈的有机相和含稀土、钷的萃余液。有机相中 CeO_2/REO 为 99%~99.99%, ThO_2/CeO_2 小于 0.01%。萃余液中的钷以 0.5%~10%伯胺 RNH_2 -烷烃添加 1%~10%混合醇为有机相进行分馏萃取, 得到含钷有机相和稀土、铁的萃余液。钷的反萃用 0.5~3 摩尔/升的硝酸反萃, 钷的回收率达 99%。萃钷有机相采用 1~3%碳酸钠洗涤后回收循环使用。稀土和铁的萃余液采用碱沉淀或复盐沉淀的方法转型。

该技术首先对铈(IV)进行分离, 再从稀土和铁的溶液中萃取分离钷, 延长了钷的放射污染过程, 混合醇的加入量较多, 使其成本增高, 且对操作环境有负面影响。

发明内容:

本发明的目的是提供一种从硫磷混酸体系中萃取分离钷和提取氯化稀土的工艺, 该工艺针对的是稀土精矿非氧化焙烧水浸液的硫磷混

酸复杂体系，体系中不含四价铈，氟含量较少，而磷酸含量较高，由于料液中的磷酸能与铁形成稳定的配合物，该配合物不易被伯胺类萃取剂萃取，因此，磷酸的存在更有利于伯胺对铈的萃取分离。所以本发明采用伯胺添加混合醇为萃取剂，直接对稀土料液进行分馏萃取，首先使铈分离并回收，缩短铈的放射污染过程。

本发明选择的体系中含 0.35~0.8 摩尔/升硫酸，稀土氧化物总量为 20~60 克/升，铈含量 0.1~0.5 克/升，铁含量 2~10 克/升，磷含量 1~10 克/升，氟含量 0.5~2 克/升，钙含量 0.4~1.3 克/升，硅含量 1.2~3.7 克/升；

工艺步骤如下：首先以体积比 1~10%伯胺 RNH_2 添加 1~5%混合醇为萃取剂，其中 R 表示 19~23 个碳的直链烷烃，稀释剂为煤油，萃取段级数 3~7，洗涤段级数 6~8，洗液为 0.1~1 摩尔/升硝酸，有机相、料液、洗液流比为 0.8~1.3 : 4 : 0.1~0.25，有机相中的铈用 0.5~3 摩尔/升硝酸经 3~5 级逆流反萃得到硝酸铈产品，纯度 99%，铈回收率达 99%，有机相用水洗后可循环使用；

萃余稀土溶液中的铁和磷通过氧化镁沉淀法除去，为了使铁和磷沉淀完全，先按每升加入 40~130 克 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ，再加入 18~43 克 MgO ，调节 pH 值至 3~4，并在 85~90℃ 搅拌半小时，抽滤，洗涤滤渣 2~3 次，合并滤液；对滤液中的稀土进行萃取转型，先以氨化 P_{507} -煤油经 5 级萃取、4 级洗涤，流比为 1 : 0.5~1.6 : 0.15，将稀土萃入有机相，再以 2~4 摩尔/升盐酸 7~8 级逆流反萃，流比为 1 : 0.075~0.15，得混合氯化稀土，回收率为 99%。有机相也可以回收循环使用。

稀土浓度用定铈法测定，酸度测定是用草酸盐络合稀土后以标准氢氧化钠滴定，微量的稀土和钍用 ICP-MS 测定，铁用重铬酸钾氧化还原滴定法测定。

本发明工艺直接萃取分离钍，大大缩短了有害物质 ThO_2 的放射性污染，钍几乎全部回收，萃余水相钍含量极低， $\text{ThO}_2/\text{REO} < 5 \times 10^{-6}$ ；萃取钍有机相中混合醇比例的降低减少了对环境的负面影响；回收伯胺时不必用碳酸钠洗涤，减少不必要的流程；直接从硫酸体系中提取氯化稀土，不需要采用碱沉淀或复盐沉淀的办法，工艺流程简单，化工原料消耗少，产品回收率高，是一个无公害的绿色分离流程。

具体实施方式如下：

实施例 1：

以氟碳铈矿和独居石混合精矿的浓硫酸低温焙烧水浸液为原料，料液的组成为：硫酸浓度 0.5 摩尔/升，稀土氧化物总量为 20.6 克/升，二氧化钍浓度为 100 毫克/升，三氧化二铈含量 10.3 克/升，铁含量 2.73 克/升，磷含量为 1.55 克/升，氟含量 0.57 克/升，钙含量 0.42 克/升，硅含量 1.26 克/升。

分离钍采用分馏萃取，萃取有机相为 1%伯胺 N_{1923} -1%甲庚醇的煤油溶液，反酸为 0.1 摩尔/升硝酸，7 级萃取，6 级洗涤。流比为有机相：料液：反酸=1.3：4：0.25。混合时间为 5 分钟，澄清时间为 5 分钟，得到含钍有机相和萃余稀土溶液。有机相中的钍用 0.5 摩尔/升硝酸 5 级逆流反萃，有机相、反酸流比为 1：0.4。有机相用水洗两次，其相比为 O/A=2/1，可回收循环使用。该工序得到的钍产品收率、纯度

均达 99%以上，而萃余稀土溶液中 $\text{ThO}_2/\text{REO} \leq 3 \times 10^{-6}$ ，使下续的稀土分离流程成为无放射性危害的过程。

萃余稀土溶液铁和磷酸除去方案：先按每升料液加入 45.5 克 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ，搅拌溶解，再慢慢加入 18.7 克 MgO ，调节 pH 值至 3~4，加 MgO 时不停搅拌并加热使铁和磷沉淀，继续搅拌并在 85~90℃保温半小时，抽滤，洗涤滤渣 2 次，每次按每升料液加 0.3 升水洗涤滤渣，合并滤液。该工序除铁率达 97%，稀土回收率为 93%。

滤液 $\Sigma \text{REO} = 18.5$ 克/升， $\text{pH} = 2.2$ 。先用 P_{507} 分馏萃取将稀土萃入有机相，再以盐酸逆流洗涤得到混合氯化稀土。分馏萃取的萃取有机相为氯化 P_{507} -煤油溶液， P_{507} 浓度为 1.58 摩尔/升，氯化度为 35.8%，洗液为 0.01 摩尔/升盐酸溶液。采用 5 级萃取，4 级洗涤，流比为有机相：料液：洗液=1：1.6：0.15。混合时间为 5 分钟，澄清时间为 10 分钟。得到含稀土的有机相和几乎不含稀土的水相，可以排放。负载有机相经过 7 级逆流反萃，流比为有机相：反酸=1：0.15，反酸为 2 摩尔/升盐酸，混合时间 5 分钟，澄清时间 5 分钟，出口水相氯化稀土的回收率为 99%。得到的氯化稀土可以通过本领域已非常成熟的一些方法制备轻、中、重或单一稀土产品。

实施例 2:

料液的组成为：硫酸浓度 0.38 摩尔/升，稀土氧化物总量为 26.5 克/升，二氧化钍浓度为 125 毫克/升，三氧化二铈含量 13.2 克/升，铁含量 3.51 克/升，氟含量 0.74 克/升，磷含量 2.17 克/升，钙含量 0.56 克/升，硅含量 1.62 克/升。

分离钍萃取有机相为 3%N₁₉₂₃-1%甲庚醇-煤油溶液，反酸为 0.3 摩尔/升硝酸。采用 13 级分馏萃取，6 级萃取，7 级洗涤。流比为有机相：料液：反酸=1：4：0.2。混合时间为 5 分钟，澄清时间为 5 分钟，得到含钍有机相和萃余稀土溶液。有机相中的钍用 0.7 摩尔/升硝酸 3 级逆流反萃，有机相、反酸流比为 1：0.3。水洗有机相两次，O/A=2/1，回收有机相循环使用。该工序钍的收率、纯度均达 99%，萃余稀土溶液中 ThO₂/REO≤4×10⁻⁶。

除铁和磷，每升料液加入 23.9 克 FeCl₃·6H₂O，溶解后再加入 20.3 克 MgO，调节 pH 值至 3~4，加 MgO 时不停搅拌并加热使铁和磷沉淀，继续搅拌并在 85~90℃保温半小时，抽滤，洗涤滤渣 3 次，每次按每升料液加 0.3 升水洗涤滤渣，合并滤液。该工序除铁率达 97%，稀土回收率为 93%。

滤液ΣREO=23.2 克/升，pH=2.3。分馏萃取的萃取有机相为氯化 P₅₀₇-煤油溶液、洗液同例 1。采用 5 级萃取，4 级洗涤，流比为有机相：料液：洗液=1：1.3：0.15。混合时间为 5 分钟，澄清时间为 10 分钟。得到含稀土的有机相和几乎不含稀土的水相，可以排放。负载有机相经过 8 级逆流反萃，流比为有机相：反酸=1：0.1，反酸为 3 摩尔/升盐酸，混合时间 5 分钟，澄清时间 8 分钟，出口水相氯化稀土的回收率为 99%。得到的氯化稀土可以通过本领域已非常成熟的一些方法制备轻、中、重或单一稀土产品

实施例 3:

料液的组成为：硫酸浓度 0.41 摩尔/升，稀土氧化物总量为 33.4

克/升，二氧化钍浓度为 160 毫克/升，三氧化二铈含量 16.7 克/升，铁含量 4.42 克/升，磷含量 2.79 克/升，氟含量 0.93 克/升，钙含量 0.70 克/升，硅含量 2.04 克/升。

分离钍萃取有机相为 4%N₁₉₂₃-2%甲庚醇-煤油溶液，反酸为 0.3 摩尔/升硝酸。采用 12 级分馏萃取，4 级萃取，8 级洗涤。流比为有机相：料液：反酸=0.8：4：0.2。混合时间为 5 分钟，澄清时间为 5 分钟，得到含钍有机相和萃余稀土溶液。有机相中的钍用 0.7 摩尔/升硝酸 4 级逆流反萃，有机相、反酸流比为 1：0.3。水洗有机相两次，O/A=2/1，回收有机相循环使用。该工序得到收率、纯度均达 99%的钍产品，萃余稀土溶液中 ThO₂/REO≤5×10⁻⁶。

萃余稀土溶液中每升加入 31.2 克 FeCl₃·6H₂O、21.9 克 MgO，其它操作同例 2。

滤液ΣREO=30.3 克/升，pH=2.1，P₅₀₇分馏萃取时流比为有机相：料液：洗液=1：1：0.15，其它条件均与例 2 相同。

实施例 4:

料液的组成为：硫酸浓度 0.45 摩尔/升，稀土氧化物总量为 42.3 克/升，二氧化钍浓度为 175 毫克/升，三氧化二铈含量 21.1 克/升，铁含量 5.60 克/升，磷含量 3.41 克/升，氟含量 1.18 克/升，钙含量 0.89 克/升，硅含量 2.58 克/升。

分离钍萃取有机相为 5%N₁₉₂₃-2%甲庚醇-煤油溶液，反酸为 0.3 摩尔/升硝酸。采用 12 级分馏萃取，4 级萃取，8 级洗涤。流比为有机相：料液：反酸=0.8：4：0.2。混合时间为 5 分钟，澄清时间为 5 分

钟，得到含钍有机相和萃余稀土溶液。有机相中的钍用 1 摩尔/升硝酸 3 级逆流反萃，有机相、反酸流比为 1 : 0.2。水洗有机相两次，O/A=2/1，回收有机相循环使用。该工序得到收率、纯度均达 99%的钍产品，萃余稀土溶液中 $\text{ThO}_2/\text{REO} \leq 5 \times 10^{-6}$ 。

每升料液加入 37.2 克 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、24.0 克 MgO ，其它操作同例 2。

滤液 $\Sigma \text{REO} = 38.7$ 克/升， $\text{pH} = 2.2$ ， P_{507} 分馏萃取时流比为有机相：料液：洗液 = 1 : 0.8 : 0.15。其它条件同例 2。

实施例 5:

料液的组成为：硫酸浓度 0.52 摩尔/升，稀土氧化物总量为 49.8 克/升，二氧化钍浓度为 220 毫克/升，三氧化二铈含量 24.9 克/升，铁含量 6.60 克/升，氟含量 1.39 克/升，钙含量 1.05 克/升，硅含量 3.04 克/升。

分离钍萃取有机相为 5% N_{1923} -2%甲庚醇-煤油溶液，反酸为 0.3 摩尔/升硝酸。采用 11 级分馏萃取，4 级萃取，8 级洗涤。流比为有机相：料液：反酸 = 0.8 : 4 : 0.2。混合时间为 5 分钟，澄清时间为 5 分钟，得到含钍有机相和萃余稀土溶液。有机相中的钍用 2 摩尔/升硝酸 3 级逆流反萃，有机相、反酸流比为 1 : 0.15。水洗有机相两次，O/A=2/1，回收有机相循环使用。该工序得到收率、纯度均达 99%的钍产品，萃余稀土溶液中 $\text{ThO}_2/\text{REO} \leq 5 \times 10^{-6}$ 。

每升料液加入 44.1 克 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、27.7 克 MgO ，其它操作同例 2。

滤液 $\Sigma \text{REO} = 45.3$ 克/升， $\text{pH} = 2.3$ ， P_{507} 分馏萃取时流比为有机相：料液：洗液 = 1 : 0.7 : 0.15，负载有机相反萃用 4 摩尔/升盐酸，流比

为 1 : 0.075, 其它条件均与例 2 相同。

实施例 6:

料液的组成为: 硫酸浓度 0.60 摩尔/升, 稀土氧化物总量为 58.5 克/升, 二氧化钍浓度为 250 毫克/升, 三氧化二铈含量 29.2 克/升, 铁含量 7.75 克/升, 磷含量 4.65 克/升, 氟含量 1.63 克/升, 钙含量 1.23 克/升, 硅含量 3.57 克/升。

分离钍萃取有机相为 8% N_{1923} -4%甲庚醇-煤油溶液, 反酸为 0.5 摩尔/升硝酸。采用 11 级分馏萃取, 3 级萃取, 8 级洗涤。流比为有机相:料液:反酸=0.8:4:0.2。混合时间为 5 分钟, 澄清时间为 8 分钟, 得到含钍有机相和萃余稀土溶液。有机相中的钍用 3 摩尔/升硝酸 3 级逆流反萃, 有机相、反酸流比为 1:0.1。水洗有机相两次, $O/A=2/1$, 回收有机相循环使用。该工序得到收率、纯度均达 99% 的钍产品, 萃余稀土溶液中 $ThO_2/REO \leq 5 \times 10^{-6}$ 。

每升料液加入 50.2 克 $FeCl_3 \cdot 6H_2O$, 再加入 32.0 克 MgO , 调节 pH 值至 3~4, 搅拌、加热使铁和磷沉淀, 继续搅拌并在 85~90°C 保温半小时, 抽滤, 洗涤滤渣 3 次, 每次按每升料液加 0.4 升水洗涤滤渣, 合并滤液。

滤液 $\Sigma REO=49.3$ 克/升, $pH=2.2$, P_{507} 分馏萃取时流比为有机相:料液:洗液=1:0.5:0.15, 其它条件均与例 5 相同。

实施例 7:

料液组成为: 硫酸浓度 0.80 摩尔/升, 稀土氧化物总量为 60.0 克/升, 二氧化钍浓度为 0.5 克/升, 三氧化二铈含量 30.0 克/升, 铁含

量 9.80 克/升, 磷含量 9.30 克/升, 氟含量 1.76 克/升, 钙含量 1.30 克/升, 硅含量 3.66 克/升。

分离钍萃取有机相为 10%N₁₉₂₃-5%甲庚醇-煤油溶液, 反酸为 1 摩尔/升硝酸。采用 8 级分馏萃取, 3 级萃取, 5 级洗涤。流比为有机相:料液:反酸=0.4:4:0.1。混合时间为 5 分钟, 澄清时间为 10 分钟, 得到含钍有机相和萃余稀土溶液。有机相中的钍用 3 摩尔/升硝酸 4 级逆流反萃, 有机相、反酸流比为 1:0.1。水洗有机相两次, O/A=2/1, 回收有机相循环使用。该工序得到收率、纯度均达 99%的钍产品, 萃余稀土溶液中 $\text{ThO}_2/\text{REO} \leq 5 \times 10^{-6}$ 。

每升料液加入 128 克 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 再加入 42.7 克 MgO , 调节 pH 值至 3~4, 搅拌、加热使铁和磷沉淀, 继续搅拌并在 85~90℃保温半小时, 抽滤, 洗涤滤渣 3 次, 每次按每升料液加 0.5 升水洗涤滤渣, 合并滤液。

滤液 $\Sigma \text{REO} = 52$ 克/升, pH=2.2, P₅₀₇ 分馏萃取时流比为有机相:料液:洗液=1:0.6:0.15, 其它条件均与例 5 相同。