



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 101781719 A

(43) 申请公布日 2010. 07. 21

(21) 申请号 201010142672. 8

G22B 3/28 (2006. 01)

(22) 申请日 2010. 04. 09

G21B 15/00 (2006. 01)

(71) 申请人 中国科学院长春应用化学研究所
地址 130000 吉林省长春市人民大街 5625
号

(72) 发明人 陈继 杨华玲 王威 邓岳锋
张冬丽 崔红敏

(74) 专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司 11227

代理人 魏晓波 逯长明

(51) Int. Cl.

G22B 59/00 (2006. 01)

G22B 3/10 (2006. 01)

G22B 3/38 (2006. 01)

权利要求书 1 页 说明书 7 页

(54) 发明名称

一种从油页岩灰渣中回收稀土的方法

(57) 摘要

本发明提供了一种从油页岩灰渣中回收稀土的方法,包括:向预先除硅的油页岩灰渣中加入盐酸进行浸取,得到料液,所述料液中含有铁离子、铝离子、镁离子、稀土离子和氯离子;萃取所述料液中的铁离子,得到第一萃取液和第一萃余液;向所述第一萃余液中加入碱性化合物和饱和碳酸钠溶液,得到第一沉淀;将所述第一沉淀溶解,萃取得到的溶液中的稀土离子,得到第二萃取液和第二萃余液;反萃取第二萃取液中的稀土离子,向得到的第二反萃液中加入沉淀剂,得到第二沉淀;煅烧所述第二沉淀,得到稀土氧化物。本发明提供的方法能够将油页岩灰渣中的痕量稀土富集回收,得到的稀土氧化物纯度较好,是稀土资源的有益补充,也能够提高油页岩的利用价值。

1. 一种从油页岩灰渣中回收稀土的方法,其特征在于,包括:
向预先除硅的油页岩灰渣中加入盐酸进行浸取,得到料液,所述料液中含有铁离子、铝离子、镁离子、稀土离子和氯离子;
萃取所述料液中的铁离子,得到第一萃取液和第一萃余液;
向所述第一萃余液中加入碱性化合物和饱和碳酸钠溶液,得到第一沉淀;
将所述第一沉淀溶解,萃取得到的溶液中的稀土离子,得到第二萃取液和第二萃余液;
反萃取第二萃取液中的稀土离子,向得到的第二反萃液中加入沉淀剂,得到第二沉淀;
煅烧所述第二沉淀,得到稀土氧化物。
2. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述料液的酸度为 1.0mol/L - 7.0mol/L 。
3. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述萃取铁离子的萃取级数为2级-8级。
4. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述萃取所述料液中的铁离子时使用的萃取剂为胺类萃取剂、添加剂和稀释剂的混合溶液。
5. 根据权利要求4所述的方法,其特征在于,所述胺类萃取剂为三辛基叔胺。
6. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述萃取得到的溶液中的稀土离子时使用的萃取剂为磷酸酯类萃取剂和稀释剂的混合溶液。
7. 根据权利要求6所述的方法,其特征在于,所述磷酸酯类萃取剂为磷酸三丁酯。
8. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,反萃取第二萃取液中的稀土离子时使用的反萃剂为去离子水。
9. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述沉淀剂为有机多羧酸或可溶于水的有机多羧酸盐。
10. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,还包括:
反萃取所述第一萃取液,得到第一反萃液;
将所述第一反萃液减压蒸馏,得到三氯化铁晶体。

一种从油页岩灰渣中回收稀土的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及痕量稀土回收技术领域,尤其涉及一种从油页岩灰渣中回收稀土的方法。

背景技术

[0002] 稀土具有大的原子磁矩、丰富的能级跃迁、大范围可变的配位数和有序变化的原子、离子半径等诸多优点,是磁、光、电等功能材料的最佳载体,广泛用于冶金、机械、石油、化工、玻璃、陶瓷、纺织、皮革、农牧养殖等各个领域。稀土在自然界中除了以氟碳铈矿、独居石、离子吸附型稀土矿、磷钇矿等形式存在以外,还分散存在于其他相关矿物中。随着稀土用量的增长和稀土资源的开发,从相关矿产资源的灰渣中富集回收痕量稀土成为研究热点。

[0003] 油页岩是一种高灰分的含可燃有机质的沉积岩,在自然界中蕴藏量十分丰富。油页岩由石英、粘土、碳酸盐等无机物和油母、沥青等有机物组成,经低温干馏后可以得到页岩油,页岩油类似于原油,可以制成汽油、柴油或作为原料油使用。低温干馏后,80% -90%的油页岩作为灰渣排出,被制成砖、水泥等建筑材料进一步利用。同时,油页岩中含有的铁、铝以及痕量稀土等金属也混杂在灰渣中被制成建筑材料,油页岩的利用率较低。

[0004] 本发明人考虑,虽然稀土在油页岩中的含量较低,但是油页岩资源储量丰富,如果能够将油页岩灰渣中的稀土富集回收,不仅是对稀土资源的有益补充,也能提高油页岩的综合利用价值。

发明内容

[0005] 有鉴于此,本发明所要解决的技术问题在于提供一种从油页岩灰渣中回收稀土的方法,通过本发明提供的方法将油页岩灰渣中的稀土金属回收,提高油页岩的综合利用价值。

[0006] 本发明提供了一种从油页岩灰渣中回收稀土的方法,包括:

[0007] 向预先除硅的油页岩灰渣中加入盐酸进行浸取,得到料液,所述料液中含有铁离子、铝离子、镁离子、稀土离子和氯离子;

[0008] 萃取所述料液中的铁离子,得到第一萃取液和第一萃余液;

[0009] 向所述第一萃余液中加入碱性化合物和饱和碳酸钠溶液,得到第一沉淀;

[0010] 将所述第一沉淀溶解,萃取得到的溶液中的稀土离子,得到第二萃取液和第二萃余液;

[0011] 反萃取第二萃取液中的稀土离子,向得到的第二反萃液中加入沉淀剂,得到第二沉淀;

[0012] 煅烧所述第二沉淀,得到稀土氧化物。

[0013] 优选的,所述料液的酸度为 1.0mol/L-7.0mol/L。

[0014] 优选的,所述萃取铁离子的萃取级数为 2 级 -8 级。

[0015] 优选的,所述萃取所述料液中的铁离子时使用的萃取剂为胺类萃取剂、添加剂和稀释剂的混合溶液。

[0016] 优选的,所述胺类萃取剂为三辛基叔胺。

[0017] 优选的,所述萃取得到的溶液中的稀土离子时使用的萃取剂为磷酸酯类萃取剂和稀释剂的混合溶液。

[0018] 优选的,所述磷酸酯类萃取剂为磷酸三丁酯。

[0019] 优选的,反萃取第二萃取液中的稀土离子时使用的反萃剂为去离子水。

[0020] 优选的,所述沉淀剂为有机多羧酸或可溶于水的有机多羧酸盐。

[0021] 优选的,还包括:

[0022] 反萃取所述第一萃取液,得到第一反萃液;

[0023] 将所述第一反萃液减压蒸馏,得到三氯化铁晶体。

[0024] 与现有技术相比,本发明首先用盐酸浸取油页岩灰渣,得到包含稀土离子以及其他金属离子的料液,通过萃取去除料液中的铁离子,接着通过共沉淀使稀土离子和铝离子与其他金属离子,如钙离子、镁离子等分离,然后将稀土和铝的共沉淀溶解,萃取其中的稀土离子,再经过反萃取、沉淀、煅烧,最后得到稀土氧化物。由此可见,本发明提供的方法能够将油页岩灰渣中的痕量稀土富集回收,对稀土的回收率较高,得到的稀土氧化物纯度较好,是稀土资源的有益补充,也能够提高油页岩的利用价值。同时,本发明提供的方法还能够将油页岩灰渣中的铁、铝与其他成分分离,通过对铁、铝的回收进一步提高油页岩的综合利用价值。此外,本发明提供的方法对设备要求不高,萃取剂、稀释剂等试剂可以循环使用,回收成本较低。

具体实施方式

[0025] 本发明提供了一种从油页岩灰渣中回收稀土的方法,包括:

[0026] 向预先除硅的油页岩灰渣中加入酸液进行浸取,得到料液,所述料液中含有铁离子、铝离子、镁离子、稀土离子和氯离子;

[0027] 萃取所述料液中的铁离子,得到第一萃取液和第一萃余液;

[0028] 向所述第一萃余液中加入碱性化合物和饱和碳酸钠溶液,得到第一沉淀;

[0029] 将所述第一沉淀溶解,萃取得到的溶液中的稀土离子,得到第二萃取液和第二萃余液;

[0030] 反萃取第二萃取液中的稀土离子,向得到的第二反萃液中加入沉淀剂,得到第二沉淀;

[0031] 煅烧所述第二沉淀,得到稀土氧化物。

[0032] 本发明人研究发现,油页岩灰渣的主要成分包括:SiO₂:45% -60%;Al₂O₃:10% -16%;Fe₂O₃:3% -7%;MgO:2% -6%;CaO:2% -6%及RE₂O₃:0.01% -0.1%。由于SiO₂的含量较高,在后续过程中会影响铁、稀土等金属离子的萃取、富集,因此本发明使用预先将硅除掉的油页岩灰渣为原料。本发明对油页岩灰渣的除硅过程没有特殊限制,可以为中国专利文献200710193532公开的方法,也可以为本领域技术人员熟知的其他方法。本发明对所述油页岩灰渣没有特殊限制,优选为汪清页岩干馏后得到的油页岩灰渣。

[0033] 按照本发明,向预先除硅的油页岩灰渣中加入盐酸进行浸取,将灰渣中的可溶于

盐酸的组分与不溶于盐酸的组分分离,得到含有铁离子、铝离子、镁离子、稀土离子和氯离子等组分的料液。所述盐酸的酸度优选为 30% -70%,更优选为 50% -60%。本发明对盐酸与油页岩灰渣的用量没有特殊限制,优选为盐酸的体积和油页岩灰渣的质量之比为 6mL/g-8mL/g。

[0034] 在浸取过程中,油页岩灰渣中的金属氧化物与盐酸发生反应,生成相应的金属离子存在于得到的料液中;其他不能与盐酸发生反应的化合物作为不溶物被过滤。为了提高稀土的浸取率,本发明优选在搅拌的条件下进行浸取,浸取温度优选为 20℃ -40℃,浸取时间优选为 0.5h-1.5h。为了有利于铁离子的萃取,所述料液的酸度优选为 1.0mol/L-7.0mol/L,更优选为 2.0mol/L-5.0mol/L。

[0035] 为了提高浸取率,在浸取之前优选将所述油页岩灰渣水洗,并按照本领域技术人员熟知的方法干燥。

[0036] 得到含有铁离子、铝离子、镁离子、稀土离子和氯离子等组分的料液后,萃取其中的铁离子。本发明对萃取方式没有特殊限制,优选为本领域技术人员熟知的萃取方式。本发明对萃取铁离子使用的萃取剂没有特殊限制,优选为胺类萃取剂、添加剂和稀释剂组成的混合溶液。本发明对所述胺类萃取剂没有特殊限制,优选为叔胺萃取剂,更优选为三辛基叔胺。本发明对所述添加剂没有特殊限制,优选为醇、环烷酸和磷酸三丁酯,更优选为异辛醇。本发明对所述稀释剂没有特殊限制,优选为非极性烃,更优选为己烷、庚烷、辛烷、壬烷、癸烷、十一烷、十二烷、煤油、溶剂油或液体石蜡,最优选为正庚烷、辛烷、癸烷或煤油。本发明对萃取剂、添加剂和稀释剂的体积百分比没有特殊限制,其中,萃取剂优选为 10% -50%,添加剂优选为 10% -18%,稀释剂优选为 32% -80%。

[0037] 由于料液中铁离子的浓度较高,本发明中铁离子的萃取级数优选为 2-8 级,更优选为 3-5 级。为了达到更好的萃取效果,萃取过程中萃取剂与所述料液的流比优选为 1 : 5-2 : 1。

[0038] 在萃取过程中,铁离子与萃取剂形成金属螯合物进入第一萃取液中,所述第一萃取液为有机相;铝离子、镁离子、稀土离子等金属离子无法被萃取而留在第一萃余液中,所述第一萃余液为水相。本发明优选将第一萃取液中的铁离子回收,回收过程优选包括以下步骤:

[0039] 反萃取所述第一萃取液,得到第一反萃液;

[0040] 将所述第一反萃液减压蒸馏,得到三氯化铁晶体。

[0041] 本发明对反萃取铁离子过程中使用的反萃剂没有特殊限制,优选为去离子水、稀盐酸溶液或乙二胺四乙酸水溶液,更优选为稀盐酸溶液或乙二胺四乙酸水溶液。所述稀盐酸溶液或乙二胺四乙酸水溶液的浓度优选为 1% -10%,更优选为 3% -5%。本发明对反萃取级数没有特殊限制,优选为 3-8 级,反萃取剂与第一萃取液的流比优选为 1 : 4-4 : 1。

[0042] 在反萃取过程中,游离的 Fe^{3+} 从铁的螯合物中释放出来并进入反萃液,得到含 Fe^{3+} 的第一反萃液,然后将第一反萃液按照本领域技术人员熟知的方法进行减压蒸馏得到三氯化铁晶体。为了节约试剂、降低成本,本发明优选将反萃取后得到的再生有机相溶液作为铁离子的萃取剂循环使用。

[0043] 按照本发明,得到第一萃余液后,向第一萃余液中加入碱性化合物和饱和碳酸钠溶液,得到第一沉淀。所述碱性氧化物的作用是中和第一萃余液中的酸,本发明对所述碱性

化合物没有特殊限制,优选为氧化镁。本发明优选向第一萃余液中滴加饱和碳酸钠溶液,优选将第一萃余液的 pH 值调整至 5.0-7.0。在弱酸性条件下,铝离子和稀土离子与碳酸钠共沉淀得到第一沉淀,从而使稀土离子与钙离子、镁离子等其他离子分离。

[0044] 得到第一沉淀后,将所述第一沉淀溶解,得到铝离子和稀土离子的混合溶液。本发明对所述第一沉淀的溶解方式没有特殊限制,优选将其溶解于酸液中,所述酸液优选为硝酸溶液。为了使萃取稀土的效率较高,本发明优选使用硝酸溶液将第一沉淀溶解后的溶液的 pH 值调整至 2.0 以上。

[0045] 为了提高最后回收的稀土的纯度,在将所述第一沉淀溶解之前优选将所述沉淀用本领域技术人员熟知的方法洗涤除杂。

[0046] 将第一沉淀溶解后,得到的溶液中含有铝离子和稀土离子,然后通过萃取稀土离子将稀土离子和铝离子分离。本发明对萃取稀土离子过程中使用的萃取剂没有特殊限制,优选为磷酸酯类萃取剂和稀释剂的混合溶液。所述磷酸酯类萃取剂优选为磷酸三丁酯、甲基磷酸二甲庚酯或磷酸三辛酯,更优选为磷酸三丁酯。本发明对所述稀释剂没有特殊限制,优选为非极性烃,更优选为己烷、庚烷、辛烷、壬烷、癸烷、十一烷、十二烷、煤油、溶剂油或液体石蜡,最优选为正庚烷、辛烷、癸烷或煤油。本发明对所述磷酸酯类萃取剂和稀释剂的体积百分比没有特殊限制,其中,磷酸酯类萃取剂优选为 10% -40%,稀释剂优选为 60% -90%。

[0047] 本发明对稀土离子的萃取级数没有特殊限制,优选为单级萃取。为了达到更好的萃取效果,萃取过程中萃取剂与所述溶液的流比为 1 : 2-2 : 1。

[0048] 在萃取过程中,稀土离子与萃取剂形成螯合物进入第二萃取液中,所述第二萃取液为有机相;铝离子无法被萃取而留在第二萃余液中,所述第二萃余液为水相。本发明优选将第二萃余液中的铝离子回收,本发明对所述回收方法没有特殊限制,优选为本领域技术人员熟知的方法。

[0049] 按照本发明,得到第二萃取液后,对其中的稀土离子进行洗涤反萃取,得到第二反萃液,所述第二反萃液为水相。本发明对稀土离子反萃取过程中使用的反萃剂没有特殊限制,优选为去离子水。按照本发明,所述反萃剂与所述第二萃取液的流比优选为 1 : 4-1 : 1。为了节约试剂、降低成本,本发明优选将反萃取后得到的再生有机相作为稀土离子的萃取剂循环使用。

[0050] 按照本发明,向含有稀土离子的第二反萃液中加入沉淀剂,得到第二沉淀。所述沉淀剂的作用是与稀土离子反应得到稀土盐沉淀。本发明对所述沉淀剂没有特殊限制,优选为有机多羧酸或可溶于水的有机多羧酸盐,更优选为草酸、丙二酸、酒石酸、马来酸、富马酸、苹果酸、柠檬酸、琥珀酸、草酸钠、丙二酸钠、酒石酸钠、马来酸钠、富马酸钠、苹果酸钠、柠檬酸钠、琥珀酸钠、草酸钾、丙二酸钾、酒石酸钾、马来酸钾、富马酸钾、苹果酸钾、柠檬酸钾、琥珀酸钾、草酸锂、丙二酸钾、酒石酸钾、马来酸钾、富马酸钾、苹果酸钾、柠檬酸钾、琥珀酸钾、草酸铵、丙二酸铵、酒石酸铵、马来酸铵、富马酸铵、苹果酸铵、柠檬酸铵或琥珀酸铵中的一种或多种,最优选为草酸、草酸钠、草酸钾、草酸锂或草酸铵。所述沉淀剂的浓度优选为 5% -10%。

[0051] 得到第二沉淀后,按照本领域技术人员熟知的方法煅烧所述第二沉淀,即可得到稀土氧化物。

[0052] 与现有技术相比,本发明首先用盐酸将油页岩灰渣浸取,得到包含稀土离子以及其他金属离子的料液,通过萃取去除料液中的铁离子,接着通过共沉淀使稀土离子和铝离子与其他金属离子,如钙离子、镁离子等分离,然后将稀土和铝的共沉淀溶解,萃取其中的稀土离子,再经过反萃取、沉淀、煅烧,最后得到稀土氧化物。由此可见,本发明提供的方法能够将油页岩灰渣中的痕量稀土富集回收,对稀土的回收率较高,得到的稀土氧化物纯度较好,是稀土资源的有益补充,也能够提高油页岩的利用价值。同时,本发明提供的方法还能够将油页岩灰渣中的铁、铝与其他成分分离,通过对铁、铝的回收进一步提高油页岩的综合利用价值。实验表明,通过本发明提供的方法回收得到的稀土氧化物纯度达到90%,回收率达到85%;回收得到的三氯化铁纯度高达99%,回收率高达90%。此外,本发明提供的方法对设备要求不高,萃取剂、稀释剂等试剂可以循环使用,回收成本较低。

[0053] 为了进一步理解本发明,下面结合实施例对本发明提供的从油页岩灰渣中回收稀土的方法进行详细描述。

[0054] 实施例 1

[0055] 从汪清龙腾能源开发有限公司购得原始油页岩灰渣,按照中国专利文献 200710193532 公开的方法除掉油页岩灰渣中的硅,按照中国专利文献 200810050201 公开的方法除掉油页岩灰渣中大部分铝,得到油页岩灰渣备用。

[0056] 实施例 2

[0057] 取 100g 实施例 1 制备的油页岩灰渣,将其溶解在硝酸溶液中,过滤后得到混合溶液,用原子吸收光谱法测定混合溶液中各组分及其含量,结果见表 1。

[0058] 表 1 油页岩灰渣中组分及其含量

[0059]

组分	Fe	Ca	Al	Mg	Mn	Cu	RE
含量 (g/100g)	41.3	10.3	4.42	0.110	0.0531	0.0376	0.137
含量 (%)	41.3	10.3	4.42	0.110	0.0531	0.0376	0.137

[0060]

[0061] 实施例 3

[0062] 取 40g 实施例 1 制备的油页岩灰渣,加入到 240mL 酸度为 30% 的盐酸中,在 20℃ 的温度下搅拌 0.5h,静置 0.5h 过滤后得到料液,用原子吸收光谱法检测料液中的稀土离子,其总含量为 31.90mg,浸取率为 58.22%。

[0063] 实施例 4

[0064] 取 40g 实施例 1 制备的油页岩灰渣,加入到 320mL 酸度为 40% 的盐酸中,在 40℃ 的温度下搅拌 1.5h,静置 0.5h 过滤后得到料液,用原子吸收光谱法检测料液中的稀土离子,其总含量为 49.07mg,浸取率为 89.54%。

[0065] 实施例 5

[0066] 取 40g 实施例 1 制备的油页岩灰渣,加入到 280mL 酸度为 50% 的盐酸中,在 30℃ 的

温度下搅拌 1.0h, 静置 0.5h 过滤后得到料液, 用原子吸收光谱法检测料液中的稀土离子, 其总含量为 52.72mg, 浸取率为 96.2% ;

[0067] 实施例 6

[0068] 以实施例 5 制备的料液作为初始料液, 使料液酸度为 2.0mol/L ; 以 250mL 的分液漏斗作为反应器, 以三辛基叔胺、异辛醇和庚烷的混合溶液作为萃取剂 3 级逆流萃取酸液中的 Fe^{3+} , 得到含 Fe^{3+} 的萃取液和含其他元素的萃余液, 其中, 三辛基叔胺的体积百分比为 10%、异辛醇的体积百分比为 10%、庚烷的百分比为 80%, 混合溶液与料液的流比为 2 : 1。以去离子水为反萃剂 3 级逆流反萃取萃取液中的 Fe^{3+} , 得到含 Fe^{3+} 的反萃液, 反萃过程中含 Fe^{3+} 的萃取液与去离子水的流比为 4 : 1。用原子吸收光谱法监测反萃液中的 Fe, 其含量为 9.99g, 收率为 60.5%。将反萃液进行减压蒸馏, 得到三氯化铁晶体, 其纯度为 98.7%。

[0069] 向含有其他元素的萃余液中加入氧化镁和饱和碳酸钠溶液, 使溶液的 pH 值为 5.0, 同时得到白色沉淀, 将沉淀干燥过滤后用硝酸溶解, 并将溶液的 pH 值调至 2.0。以 30mL 分液漏斗作为反应器, 以磷酸三丁酯和庚烷的混合溶液为萃取剂单级萃取溶液中的稀土离子, 得到含稀土离子的萃取液, 其中, 磷酸三丁酯的体积百分比为 10%, 庚烷的体积百分比为 90%, 含其他离子的溶液与萃取剂溶液的流比为 1 : 2。以去离子水为反萃取剂单级反萃取萃取液中的稀土离子, 得到反萃液, 萃取液与去离子水的流比为 4 : 1。用原子吸收光谱法对反萃液中的稀土离子进行检测, 其总含量为 37.15mg, 稀土离子的总收率为 67.8%。

[0070] 向反萃液中加入 5% 的草酸溶液进行沉淀, 将沉淀过滤洗涤后进行煅烧, 得到白色固体稀土氧化物粉末, 其中稀土氧化物的纯度为 82.7%。

[0071] 实施例 7

[0072] 以实施例 5 制备的料液作为初始料液, 使料液酸度为 3.0mol/L ; 以 250mL 的分液漏斗作为反应器, 以三辛基叔胺、异辛醇和庚烷的混合溶液作为萃取剂 4 级逆流萃取酸液中的 Fe^{3+} , 得到含 Fe^{3+} 的萃取液和含其他元素的萃余液, 其中, 三辛基叔胺的体积百分比为 20%、异辛醇的体积百分比为 15%、庚烷的百分比为 65%, 混合溶液与料液的流比为 1 : 2。以 3% 的稀盐酸溶液为反萃剂 5 级逆流反萃取萃取液中的 Fe^{3+} , 得到含 Fe^{3+} 的反萃液, 含 Fe^{3+} 的萃取液与去离子水的流比为 1 : 1。用原子吸收光谱法监测反萃液中的 Fe, 其含量为 15.10g, 收率为 91.4%。将反萃液进行减压蒸馏, 得到三氯化铁晶体, 其纯度为 99.05%。

[0073] 向含有其他元素的萃余液中加入氧化镁和饱和碳酸钠溶液, 使溶液的 pH 值为 6.0, 同时得到白色沉淀, 将沉淀干燥过滤后用硝酸溶解, 并将溶液的 pH 值调至 2.0。以 30mL 分液漏斗作为反应器, 以磷酸三丁酯和庚烷的混合溶液为萃取剂单级萃取溶液中的稀土离子, 得到含稀土离子的萃取液, 其中, 磷酸三丁酯的体积百分比为 30%, 庚烷的体积百分比为 70%, 含其他离子的溶液与萃取剂溶液的流比为 1 : 1。以去离子水为反萃取剂单级反萃取萃取液中的稀土离子, 得到反萃液, 萃取液与去离子水的流比为 2 : 1。用原子吸收光谱法对反萃液中的稀土离子进行检测, 其含量为 49.92mg, 稀土离子的总收率为 91.1%。

[0074] 向反萃液中加入 8% 的草酸溶液进行沉淀, 将沉淀过滤洗涤后进行煅烧, 得到白色固体稀土氧化物粉末, 其中稀土氧化物的纯度为 89.7%。

[0075] 实施例 8

[0076] 以实施例 5 制备的料液作为初始料液, 使料液酸度为 5.0mol/L ; 以 250mL 的分液漏斗作为反应器, 以三辛基叔胺、异辛醇和庚烷的混合溶液作为萃取剂 5 级逆流萃取酸液

中的 Fe^{3+} , 得到含 Fe^{3+} 的萃取液和含其他元素的萃余液, 其中, 三辛基叔胺的体积百分比为 50%、异辛醇的体积百分比为 18%、庚烷的百分比为 32%, 混合溶液与料液的流比为 1 : 5。以 5% 的乙二胺四乙酸溶液为反萃剂 8 级逆流反萃取萃取液中的 Fe^{3+} , 得到含 Fe^{3+} 的反萃液, 含 Fe^{3+} 的萃取液与去离子水的流比为 1 : 4。用原子吸收光谱法监测反萃液中的 Fe, 其含量为 15.81g, 收率为 95.7%。将反萃液进行减压蒸馏, 得到三氯化铁晶体, 其纯度为 99.2%。

[0077] 向含有其他元素的萃余液中加入氧化镁和饱和碳酸钠溶液, 使溶液的 pH 值为 6.0, 同时得到白色沉淀, 将沉淀干燥过滤后用硝酸溶解, 并将溶液的 pH 值调至 2.0。以 30mL 分液漏斗作为反应器, 以磷酸三丁酯和庚烷的混合溶液为萃取剂单级萃取溶液中的稀土离子, 得到含稀土离子的萃取液, 其中, 磷酸三丁酯的体积百分比为 40%, 庚烷的体积百分比为 60%, 含其他离子的溶液与萃取剂溶液的流比为 2 : 1。以去离子水为反萃取剂单级反萃取萃取液中的稀土离子, 得到反萃液, 萃取液与去离子水的流比为 1 : 1。用原子吸收光谱法对反萃液中的稀土离子进行检测, 其含量为 50.85mg, 稀土离子的总收率为 92.8%。

[0078] 向反萃液中加入 10% 的草酸溶液进行沉淀, 将沉淀过滤洗涤后进行煅烧, 得到白色固体稀土氧化物粉末, 其中稀土氧化物的纯度为 92.7%。

[0079] 以上实施例的说明只是用于帮助理解本发明的方法及其核心思想。应当指出, 对于本技术领域的普通技术人员来说, 在不脱离本发明原理的前提下, 还可以对本发明进行若干改进和修饰, 这些改进和修饰也落入本发明权利要求的保护范围内。