

1. 一种非稀土杂质和稀土元素萃取分离方法,其特征在于包括以下步骤:

(1) 将N235、煤油混合均匀后送入酸化槽中,与盐酸溶液混合10min,待两相分离后,分出上层有机相,送入萃取槽中,与含有铁、铝、钙、镁的稀土氯化浸出液进行萃取,得到萃余液和负载有机相,对负载有机相进行反萃,得到反萃液;

(2) 将步骤(1)所得的反萃液送入第一搅拌釜,加热至60-100℃,搅拌1-7h,对产物进行过滤分离,得到滤渣和滤液,将滤液循环送入酸化槽,用作N235酸化处理的酸化剂;

(3) 将步骤(1)所得的萃余液送入第二搅拌釜,加热至60-100℃,搅拌1-7h,对产物进行过滤分离,得到滤渣和滤液;将滤渣和步骤(2)所得的滤渣合并收集,获得含铁的固体产品;

(4) 将步骤(3)所得的滤液送入分馏萃取分离工序一,用组成为环烷酸5-20%,N235 5-20%,仲辛醇5-40%,煤油10-60%的萃取剂萃取分离,在萃取段水相出口获得不含铁、铝的萃余液,在反萃段水相出口获得含铝的反萃液,反萃段有机相出口得到的有机相经水洗后返回萃取段循环利用;

(5) 将步骤(4)所得的萃余液送入分馏萃取分离工序二,用以P507、N235为主的萃取剂萃取分离,在萃取段水相出口获得含La、Ce、Pr、Nd、Ca、Mg、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy的萃余液,在反萃段水相出口获得含Y、Ho、Er、Tm、Yb、Lu的反萃液,反萃段有机相出口得到的有机相经水洗后返回萃取段循环使用;

(6) 将步骤(5)所得的萃余液送入分馏萃取分离工序三,用以P507、N235为主的萃取剂萃取分离,在萃取段水相出口获得含Ca、Mg、La、Ce、Pr、Nd的萃余液,在反萃段水相出口获得含Sm、Eu、Gd、Tb、Dy的反萃液;

(7) 将步骤(6)所得的萃余液送入分馏萃取分离工序四,用以P507、N235为主的萃取剂萃取分离,在萃取段水相出口获得含Ca、Mg的萃余液,在反萃段水相出口获得含La、Ce、Pr、Nd的反萃液;

(8) 将步骤(5)所得的反萃液送入分馏萃取分离工序五,用组成为环烷酸10-20%,N235 5-30%,仲辛醇5-50%,煤油10-60%的萃取剂萃取分离,在萃取段水相出口获得含Y的萃余液,在反萃段水相出口获得含Ho、Er、Tm、Yb、Lu的反萃液;

(9) 对步骤(6)、(7)、(8)所得的反萃液用以P507、N235为主的萃取剂进行进一步分离,使其中的La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu逐级分离为单一的稀土元素。

2. 根据权利要求1所述的非稀土杂质和稀土元素萃取分离方法,其特征在于:步骤(1)中所述的稀土氯化浸出液中含有La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Y 15种稀土元素,以及含有Fe、Al、Ca、Mg 4种非稀土杂质元素,其中稀土总浓度为1~1.8mol/L,其中Fe浓度为0.01-7g/L,Al浓度为0.01-8g/L, Ca浓度为0.05-15g/L, Mg浓度为0.05-6g/L。

3. 根据权利要求1所述的非稀土杂质和稀土元素萃取分离方法,其特征在于:步骤(2)中,搅拌过程中或搅拌之前在搅拌釜中加入空气或过氧化氢溶液,加入的空气或过氧化氢的摩尔数为溶液中 Fe^{2+} 摩尔数的0.25-3倍。

4. 根据权利要求1所述的非稀土杂质和稀土元素萃取分离方法,其特征在于:步骤(2)和(3)中,搅拌之前在第一搅拌釜和第二搅拌釜中加入赤铁矿或针铁矿,加入的赤铁矿或针铁矿的质量为溶液中 Fe^{3+} 质量的0.1-20倍。

5. 根据权利要求1所述的非稀土杂质和稀土元素萃取分离方法,其特征在于:步骤(3)

中所得的含铁固体产品为赤铁矿或针铁矿时,取部分产品分别加入第一搅拌釜和第二搅拌釜中。

6. 根据权利要求1所述的非稀土杂质和稀土元素萃取分离方法,其特征在于:步骤(1)中所述的萃取剂由10-40%N235和30-80%煤油或正己烷组成,加入酸化槽中的盐酸浓度为0.3-2mol/L,萃取段中有机相与水相的相比为2~1:1~10,反萃段用0~0.1mol/L的盐酸作为反萃液,反萃段中有机相与水相的相比为2~1:1~6。

7. 根据权利要求1所述的非稀土杂质和稀土元素萃取分离方法,其特征在于:步骤(5)、(6)、(7)、(9)中所述的萃取剂由10-50%P507,10-40%N235和20-60%煤油组成,洗涤段用0~2mol/L的盐酸作为洗涤液,有机相:料液:洗液的流比为8~1:1~10:1~5,反萃段用0.01~3mol/L的盐酸作为反萃液,反萃段中有机相与水相的相比为2~1:1~6。

8. 根据权利要求1所述的非稀土杂质和稀土元素萃取分离方法,其特征在于:步骤(4)和(8)中,洗涤段用0~1mol/L的盐酸作为洗涤液,有机相:料液:洗液的流比为5~1:1~4:1~3,反萃段用0.01~2mol/L的盐酸作为反萃液,反萃段中有机相与水相的相比为2~1:1~3。

一种非稀土杂质和稀土元素萃取分离方法

技术领域

[0001] 本发明涉及稀土元素萃取分离方法,具体是一种非稀土杂质和稀土元素的萃取分离方法。

背景技术

[0002] 稀土元素具有独特电子结构和光、电、磁学特性,开发和利用稀土资源,对于促进我国经济的发展具有重要的意义。稀土矿是主要的稀土资源,在稀土矿的冶炼过程中,从稀土矿的浸出液中分离稀土元素是其中重要的一个步骤。常用的稀土元素分离方法是溶剂萃取法。我国稀土行业多使用以酸性磷型萃取剂P507或P204 为主的萃取剂分离稀土元素。

[0003] 传统的以P507或P204 为主要萃取剂的分离方法,需要采用氨水等碱性试剂对萃取剂进行预皂化处理,不仅耗用大量碱性试剂,还产生了大量氨氮废水,必须经过处理才能排放,否则会造成环境污染。近年来,已有不少非皂化萃取分离稀土元素的技术报道,其中“一种无皂化稀土萃取分离工艺”(CN102766766A),还有申请人的“一种轻稀土元素的无皂化萃取分离方法”(CN104532021A),“一种无皂化萃取分离轻稀土元素的方法”(CN104120258A)等专利采用P507—N235体系萃取分离氯化稀土料液,可以省却P507等酸性萃取剂的预皂化步骤、实现稀土元素的无皂化萃取分离,是一种绿色的萃取分离技术。但是,P507—N235体系用于萃取分离稀土元素时,非稀土杂质的存在会干扰萃取的进行,其中稀土料液中存在的铁既能被P507萃取,又能被N235萃取,而铁的反萃却十分困难;稀土料液中的铝易于水解,水解产物的存在会导致萃取过程乳化现象的发生,使有机相和水相无法分离。另外,对于稀土元素钇的萃取分离,传统方法多采用皂化环烷酸体系,环烷酸的皂化过程同样消耗氨水,因而萃取分离钇的过程同样会产生氨氮废水;而P507—N235虽能避免氨氮废水的产生,但是对钇的分离能力,却远低于皂化环烷酸体系,因而P507—N235体系用于钇的萃取分离优势不大。

发明内容

[0004] 针对P507—N235体系的不足,本发明提供了一种非稀土杂质和稀土元素的萃取分离方法,目的是避免非稀土杂质对P507—N235体系萃取分离稀土元素的干扰,同时实现钇的无皂化萃取分离和除钇以外的14种稀土元素的无皂化萃取分离。

[0005] 实现本发明目的的技术方案是:

[0006] 一种非稀土杂质和稀土元素的萃取分离方法,包括以下步骤:

[0007] (1)将N235、煤油混合均匀后送入酸化槽中,与盐酸溶液混合10min,待两相分离后,分出上层有机相,送入萃取槽中,与含有铁、铝、钙、镁的稀土氯化浸出液进行萃取,得到萃余液和负载有机相,对负载有机相进行反萃,得到反萃液;

[0008] (2)将步骤(1)所得的反萃液送入第一搅拌釜,加热至60-100℃,搅拌1-7h,对产物进行过滤分离,得到滤渣和滤液,将滤液循环送入酸化槽,用作N235酸化处理的酸化剂;

[0009] (3)将步骤(1)所得的萃余液送入第二搅拌釜,加热至60-100℃,搅拌1-7h,对产

物进行过滤分离,得到滤渣和滤液;将滤渣和步骤(2)所得的滤渣合并收集,获得含铁的固体产品;

[0010] (4)将步骤(3)所得的滤液送入分馏萃取分离工序一,用组成为环烷酸5-20%,N235 5-20%,仲辛醇5-40%,煤油10-60%的萃取剂萃取分离,在萃取段水相出口获得不含铁、铝的萃余液,在反萃段水相出口获得含铝的反萃液,反萃段有机相出口得到的有机相经水洗后返回萃取段循环利用;

[0011] (5)将步骤(4)所得的萃余液送入分馏萃取分离工序二,用以P507、N235为主的萃取剂萃取分离,在萃取段水相出口获得含La、Ce、Pr、Nd、Ca、Mg、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy的萃余液,在反萃段水相出口获得含Y、Ho、Er、Tm、Yb、Lu的反萃液,反萃段有机相出口得到的有机相经水洗后返回萃取段循环使用;

[0012] (6)将步骤(5)所得的萃余液送入分馏萃取分离工序三,用以P507、N235为主的萃取剂萃取分离,在萃取段水相出口获得含Ca、Mg、La、Ce、Pr、Nd的萃余液,在反萃段水相出口获得含Sm、Eu、Gd、Tb、Dy的反萃液;

[0013] (7)将步骤(6)所得的萃余液送入分馏萃取分离工序四,用以P507、N235为主的萃取剂萃取分离,在萃取段水相出口获得含Ca、Mg的萃余液,在反萃段水相出口获得含La、Ce、Pr、Nd的反萃液;

[0014] (8)将步骤(5)所得的反萃液送入分馏萃取分离工序五,用组成为环烷酸10-20%,N235 5-30%,仲辛醇5-50%,煤油10-60%的萃取剂萃取分离,在萃取段水相出口获得含Y的萃余液,在反萃段水相出口获得含Ho、Er、Tm、Yb、Lu的反萃液;

[0015] (9)对步骤(6)、(7)、(8)所得的反萃液用以P507、N235为主的萃取剂进行进一步分离,使其中的La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu逐级分离为单一的稀土元素。

[0016] 其中,步骤(1)中所述的稀土氯化浸出液中含有La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Y 15种稀土元素,以及含有Fe、Al、Ca、Mg 4种非稀土杂质元素,其中稀土总浓度为1~1.8mol/L,其中Fe浓度为0.01-7g/L,Al浓度为0.01-8g/L, Ca浓度为0.05-15g/L, Mg浓度为0.05-6g/L。

[0017] 其中,步骤(2)中,搅拌之前在搅拌釜中加入空气或过氧化氢溶液、加入的氧气的摩尔数为溶液中 Fe^{2+} 摩尔数的0.25-3倍。

[0018] 其中,步骤(2)和(3)中,搅拌过程中或搅拌之前在搅拌釜中加入赤铁矿或针铁矿,加入的赤铁矿或针铁矿的质量为溶液中 Fe^{3+} 质量的0.1-20倍;特别地,当步骤(3)中所得的滤渣(含铁的固体产品)为赤铁矿(或针铁矿)时,取部分滤渣加入搅拌釜中。

[0019] 其中,步骤(1)中所述的萃取剂由10-40%N235和30-80%煤油或正己烷组成,加入酸化槽中的盐酸浓度为0.3-2mol/L,萃取段中有机相与水相的相比为2~1:1~10,反萃段用0~0.1mol/L的盐酸作为反萃液,反萃段中有机相与水相的相比为2~1:1~6。

[0020] 其中,步骤(5)、(6)、(7)、(9)中所述的萃取剂由10-50%P507,10-40%N235和20-60%煤油组成,洗涤段用0~2mol/L的盐酸作为洗涤液,有机相:料液:洗液的流比为8~1:1~10:1~5,反萃段用0.01~3mol/L的盐酸作为反萃液,反萃段中有机相与水相的相比为2~1:1~6。

[0021] 其中,步骤(4)和(8)中,洗涤段用0~1mol/L的盐酸作为洗涤液,有机相:料液:洗液的流比为5~1:1~4:1~3,反萃段用0.01~2mol/L的盐酸作为反萃液,反萃段中有机相与水相的相比为2~1:1~3。

[0022] 与现有技术相比,本发明的优点在于:

[0023] (1)无论是采用P507体系萃取分离稀土元素,还是采用环烷酸体系萃取分离铝和钇,萃取剂都无需皂化处理,避免了碱性试剂的消耗,也从源头消除了氨氮废水的产生。

[0024] (2)通过N235萃取分离铁和后续的除铁这两道工序,保证了稀土料液中的铁被完全脱除,从而避免了铁对后续P507-N235体系萃取分离稀土元素过程的干扰。除铁工序释放的酸循环用于N235的酸化处理,既减少了N235酸化处理过程的酸耗,又实现了酸的综合利用。

[0025] (3)环烷酸除铝需在较高的酸度(通常要求 $\text{pH}<2$)下进行,而稀土料液的酸度较低(通常 $\text{pH}>3$),因此,传统的环烷酸除铝过程需先加酸调节稀土料液的酸度至 $\text{pH}<2$;而本发明所述方法,稀土料液的除铝过程在除铁步骤之后,除铁过程释放的酸可以使稀土料液的酸度升高至 $\text{pH}<2$,不仅省却了除铝操作之前的加酸操作,也大大降低了除铝操作的酸耗。

[0026] (4)稀土料液中的铁、铝在稀土元素萃取分离前就被分离,避免了环烷酸萃取分离钇的过程中由于铁、铝水解所导致的乳化现象。另外,在环烷酸萃取分离钇之前,已经用P507-N235萃取体系对稀土元素进行了分组,钙、镁等非稀土杂质不在含钇的重稀土中,因而环烷酸萃取分离钇后的萃余液中杂质含量更低,所制备的氧化钇产品纯度更高。

[0027] (5)铁、铝、钇以及其它稀土元素的萃取分离过程所用的萃取剂都无需皂化处理即可循环利用,生产过程无需添加碱性试剂,也无需额外添加酸性溶液来调节溶液的酸度;因此,本发明所述方法的生产成本很低。

附图说明

[0028] 图1为实施例1稀土料液铁与其它元素的分离流程图。

[0029] 图2为实施例2稀土料液铝与其它元素的分离流程(分馏萃取工序一)图。

[0030] 图3为实施例3稀土料液重稀土与轻、中稀土元素的分离流程(分馏萃取工序二)图。

[0031] 图4为实施例4稀土料液钙、镁与其他稀土元素的分离流程(分馏萃取工序三、四)的流程图。

[0032] 图5为实施例5稀土料液钇与其它稀土元素的分离流程(分馏萃取工序五)图。

具体实施方式

[0033] 下面结合实施例和附图对本发明作进一步的详述,以更好地理解本发明的内容,但本发明并不限于以下实施例。

[0034] 实施例1:

[0035] 将30%N235和70%煤油混合均匀后送入酸化槽中,与1mol/L盐酸溶液混合10min,待两相分离后,分出上层有机相,送入萃取槽中,与含有铁、铝、钙、镁的稀土氯化浸出液(其中稀土浓度为1.5mol/L,铁浓度为1.35g/L,铝浓度为3g/L,钙浓度为4g/L,镁浓度为1.1g/L)按照相比(有机相:水相)为1:1的比例混合15min,待两相分离后,测定萃取槽水相出口的料液中铁浓度降至0.07g/L,从萃取槽有机相出口流出的有机相送入反萃槽,按照相比(有机相:水相)为1:5的比例加入水与有机相搅拌混合15min,待两相分离后,从反萃槽流出的有机相返回酸化槽循环使用。

[0036] 从反萃槽水相出口流出的液体送入第一搅拌釜中,加入过氧化氢溶液(其中过氧化氢的摩尔数为反萃槽水相出口流出的液体中 Fe^{2+} 摩尔数的1.5倍),升温至 95°C ,搅拌反应2h后进行过滤,收集滤渣,滤液返回酸化槽循环利用。

[0037] 在第二搅拌釜中加入2g赤铁矿,将萃取槽水相出口流出的料液送入第二搅拌釜中,升温至 80°C ,搅拌反应5h后进行过滤,收集滤渣和滤液,经测定,滤液中铁浓度低于2ppm。滤渣与从第一搅拌釜获得的滤渣合并收集。流程如图1所示。

[0038] 实施例2:

[0039] 将实施例1第二搅拌釜分离出的滤液送入分馏萃取工序一中萃取段的第4级,在萃取段的第1级加入组成为环烷酸10%,N235 10%,仲辛醇40%,煤油35%的有机相,在洗涤段的第3级加入 0.04mol/L 盐酸溶液,有机相:料液:洗液的流比为4:1:1,在反萃段的第3级加入 1.1mol/L 盐酸溶液,其中有机相与水相的流比为1:2。反萃段出口流出的有机相经2级水洗后返回萃取段的第1级循环使用。经测定,从反萃段水相出口流出的反萃液中主要成分为氯化铝,除铝外的其他元素含量低于100ppm,从萃取段水相出口流出的萃余液中主要成分为稀土氯化物和氯化钙、氯化镁,铝离子浓度低于50ppm。流程如图2所示。

[0040] 实施例3:

[0041] 将实施例2所得的萃余液送入分馏萃取分离工序二中萃取段的第5级,将组成为P507 50%、N235 20%,煤油30%的有机相加入萃取段的第1级,在洗涤段的第5级加入 1.1mol/L 盐酸溶液,有机相:料液:洗液的流比为5:1:0.5,在反萃段的第3级加入 3mol/L 盐酸溶液,其中有机相与水相的流比为1:3。经测定,在萃取段水相出口获得以La、Ce、Pr、Nd、Ca、Mg、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy为主的萃余液,其中Y、Ho、Er、Tm、Yb、Lu的总浓度低于310ppm,在反萃段水相出口获得以Y、Ho、Er、Tm、Yb、Lu为主的反萃液,其中La、Ce、Pr、Nd、Ca、Mg、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy的总浓度低于200ppm。反萃段有机相出口得到的有机相经4级水洗后返回萃取段第1级循环使用。流程如图3所示。

[0042] 实施例4:

[0043] 将实施例3所得的萃余液送入分馏萃取分离工序三中萃取段的第9级,将组成为P507 40%、N235 25%,煤油35%的有机相加入萃取段的第1级,在洗涤段的第10级加入 0.8mol/L 盐酸溶液,有机相:料液:洗液的流比为6:1:1,在反萃段的第3级加入 2.5mol/L 盐酸溶液,其中有机相与水相的流比为1:4。经测定,在萃取段水相出口获得以Ca、Mg、La、Ce、Pr、Nd为主的萃余液,其中Sm、Eu、Gd、Tb、Dy的总浓度低于250ppm,在反萃段水相出口获得以Sm、Eu、Gd、Tb、Dy为主的反萃液,其中Ca、Mg、La、Ce、Pr、Nd的总浓度低于320ppm。反萃段有机相出口得到的有机相经2级水洗后返回萃取段第1级循环使用。

[0044] 将萃余液送入分馏萃取分离工序四萃取段的第6级,将组成为P507 55%、N235 35%,煤油25%的有机相加入萃取段的第1级,在洗涤段的第7级加入 0.05mol/L 盐酸溶液,有机相:料液:洗液的流比为6:1:2,在反萃段的第3级加入 2mol/L 盐酸溶液,其中有机相与水相的流比为2:1。经测定,在萃取段水相出口获得以Ca、Mg为主的萃余液,其中La、Ce、Pr、Nd的总浓度低于180ppm,在反萃段水相出口获得以La、Ce、Pr、Nd为主的反萃液,其中Ca、Mg的总浓度低于360ppm。反萃段有机相出口得到的有机相经2级水洗后返回萃取段第1级循环使用。流程如图4所示。

[0045] 实施例5:

[0046] 将实施例3所得的反萃液送入分馏萃取分离工序五中萃取段的第11级,将组成为环烷酸20%,N235 20%,仲辛醇30%,煤油30%的有机相加入萃取段第1级,在洗涤段的第9级加入1.8mol/L盐酸溶液,有机相:料液:洗液的流比为3:1:1,在反萃段的第4级加入2.8mol/L盐酸溶液,其中有机相与水相的流比为3:2。在萃取段水相出口获得含Y的萃余液,其中Ho、Er、Tm、Yb、Lu的浓度低于100ppm,在反萃段水相出口获得含Ho、Er、Tm、Yb、Lu的反萃液,其中Y的浓度低于90ppm。反萃段有机相出口得到的有机相经3级水洗后返回萃取段第1级循环使用。流程如图5所示。

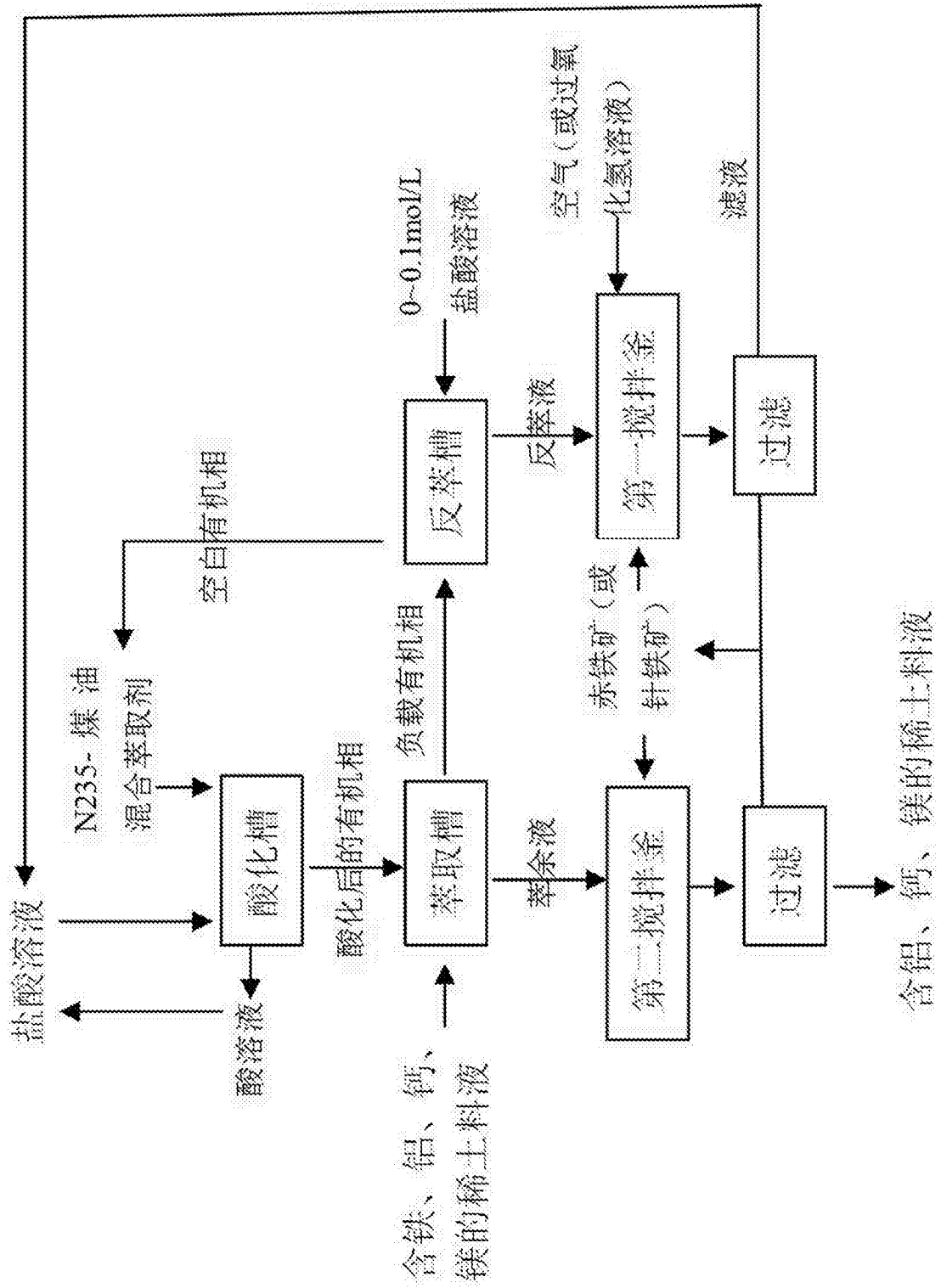


图1

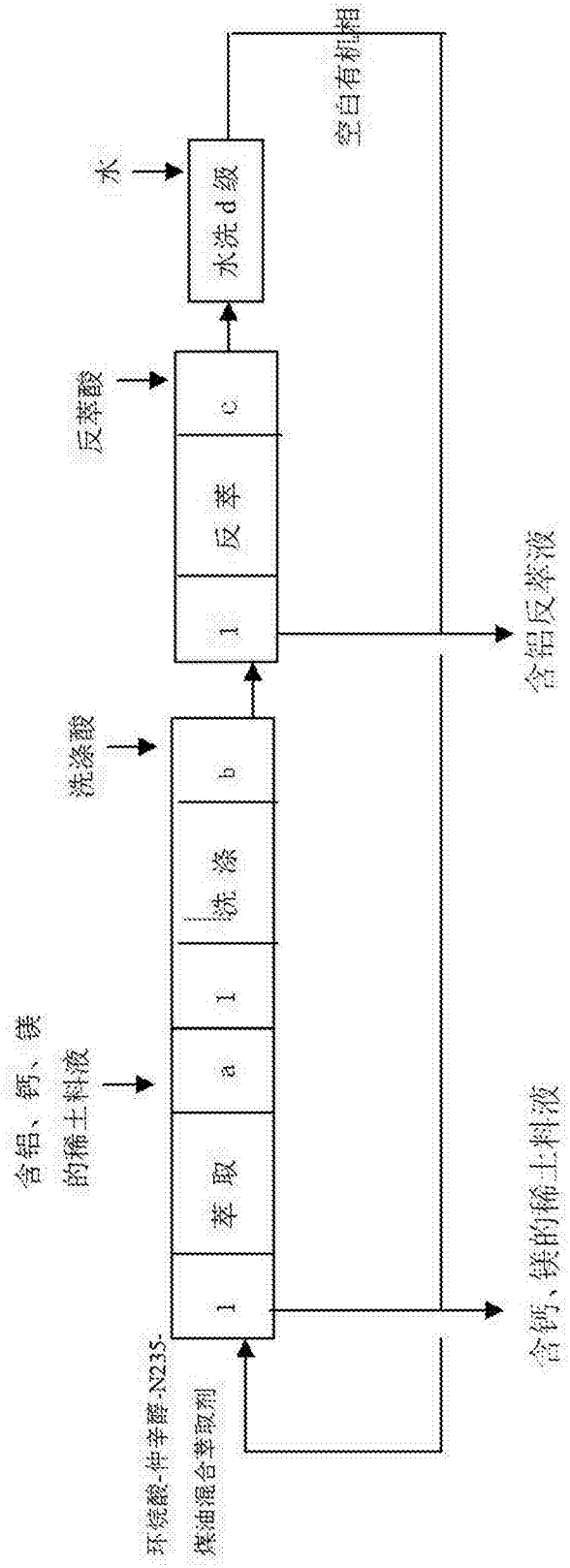


图2

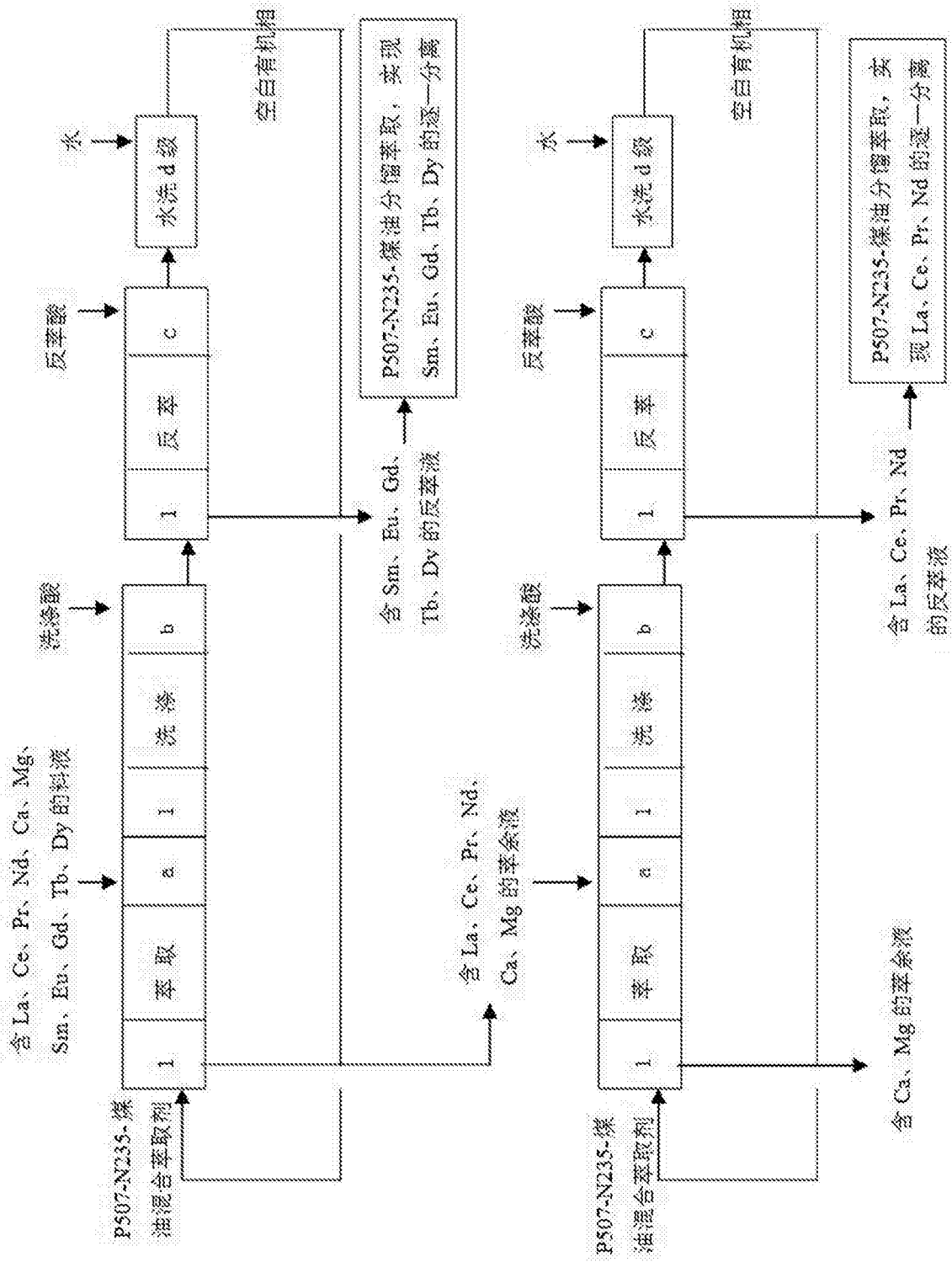


图4

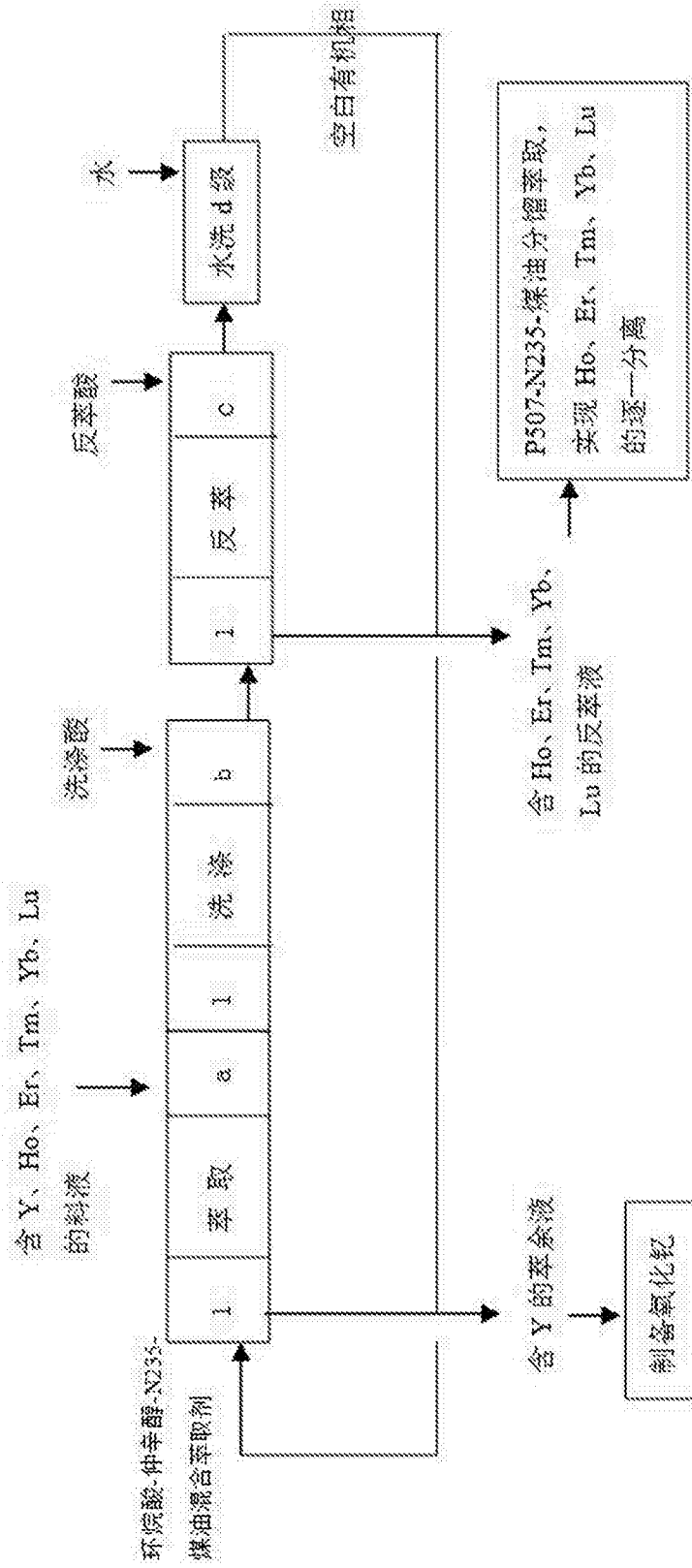


图5