



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 115321576 B

(45) 授权公告日 2024.05.28

(21) 申请号 202211010063.6

(22) 申请日 2022.08.22

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 115321576 A

(43) 申请公布日 2022.11.11

(73) 专利权人 河南荣佳钨钒科技有限公司

地址 454150 河南省焦作市西部工业集聚区佰利联园区内

(72) 发明人 聂东红 尚天微 申庆飞 彭业云

李润民 司利沙 薛攀 程长鑫 董先雄

(74) 专利代理机构 北京超凡宏宇知识产权代理有限公司 11463

专利代理师 张金铭

(51) Int.Cl.

G01F 17/212 (2020.01)

G01F 17/17 (2020.01)

(56) 对比文件

CN 102703709 A, 2012.10.03

CN 103194609 A, 2013.07.10

CN 103695671 A, 2014.04.02

CN 109022839 A, 2018.12.18

CN 109179480 A, 2019.01.11

CN 112320832 A, 2021.02.05

CN 114634199 A, 2022.06.17

CN 114890450 A, 2022.08.12

审查员 吴晗

权利要求书1页 说明书7页 附图2页

(54) 发明名称

氧化钨的提纯方法及氧化钨

(57) 摘要

本发明提供一种氧化钨的提纯方法及氧化钨,具体涉及湿法冶金技术领域。本发明提供的氧化钨的提纯方法,包括以下步骤:步骤A:含钨碱饼优溶后得到的优溶滤液先制液再进行4-8级逆流萃取,得到负载有机相;步骤B:对负载有机相洗涤后进行4-6级反萃得到反萃液;步骤C:对反萃液浓缩后草沉焙烧得到氧化钨。本发明提供的提纯方法,使用多级的逆流萃取和多级反萃进行钨元素的富集,减少了工艺流程,减少了人工成本。该方法全流程不使用硝酸,没有混酸排放问题以及硝酸加入引起的氨氮排放问题。本发明所述氧化钨的提纯方法工艺简单、操作性强、成本低、可实现工业化生产,适合大规模推广使用。



1. 一种氧化钪的提纯方法,其特征在于,包括以下步骤:  
步骤A:含钪碱饼优溶后得到的优溶滤液先制液再进行4-8级逆流萃取,得到负载有机相;  
步骤B:对负载有机相洗涤后进行4-6级反萃得到反萃液;  
步骤C:对反萃液浓缩后草沉焙烧得到氧化钪;  
步骤A中,使用有机相进行所述逆流萃取;  
所述有机相包括按体积百分比计的P507为10%-30%、异辛醇10%,余量为煤油;所述逆流萃取的O/A为1:1-2;  
使用盐酸进行所述优溶,优溶后得到优溶滤液和优溶渣。
2. 根据权利要求1所述的提纯方法,其特征在于,所述优溶的pH为0.5-3。
3. 根据权利要求1所述的提纯方法,其特征在于,使用浓盐酸和纯水进行所述制液得到含钪料液。
4. 根据权利要求3所述的提纯方法,其特征在于,所述含钪料液的酸度为1mol/L-3mol/L,氧化钪浓度为4g/L-8g/L。
5. 根据权利要求1所述的提纯方法,其特征在于,使用1mol/L-3mol/L的盐酸进行所述洗涤。
6. 根据权利要求1所述的提纯方法,其特征在于,所述洗涤为1-3级洗涤。
7. 根据权利要求1所述的提纯方法,其特征在于,使用4mol/L-6mol/L的盐酸进行所述反萃。
8. 根据权利要求1所述的提纯方法,其特征在于,所述反萃的温度为50℃-70℃。
9. 根据权利要求1所述的提纯方法,其特征在于,步骤C中,反萃液浓缩后的氧化钪浓度为30g/L-40g/L。
10. 根据权利要求1所述的提纯方法,其特征在于,反萃液浓缩后的酸度为0.8mol/L-1.2mol/L。
11. 根据权利要求1所述的提纯方法,其特征在于,步骤C中,草酸的加入量为氧化钪质量的3倍-4倍。
12. 根据权利要求1所述的提纯方法,其特征在于,焙烧的温度为850℃-950℃。
13. 根据权利要求1所述的提纯方法,其特征在于,焙烧的时间为3h-4h。
14. 一种权利要求1-13任一项所述的提纯方法得到的氧化钪。

## 氧化钪的提纯方法及氧化钪

### 技术领域

[0001] 本发明涉及湿法冶金技术领域,尤其是涉及一种氧化钪的提纯方法及氧化钪。

### 背景技术

[0002] 钪是一种重要的稀土元素,其氧化物和合金在航天、电光源和清洁能源领域的良好应用及稀缺性使其受到越来越广泛的关注。目前,钪的资源主要存在于硫酸法钛白废酸、高钛渣氯化环节收尘渣、钨渣及氧化铝行业赤泥等、氧氯化锆生产环节盐酸废液中。

[0003] 国内生产高纯氧化钪的工艺主要分两步,首先是采用传统的萃取和碱反萃工艺从硫酸法钛白废酸、高钛渣氯化环节收尘渣、钨渣及氧化铝赤泥、氧氯化锆盐酸废液等含钪物料中富集氧化钪,形成含钪碱饼,而后采用酸溶碱沉工序。酸溶碱沉工序中需要三次酸溶和两次碱沉,需要多次压滤,工序复杂且人工成本较高。萃取时在硝酸体系下进行,会产生氨氮等环保问题。最终制得的氧化钪产品稀土等杂质含量较高,需要进行二次草沉焙烧,增加成本。

[0004] 有鉴于此,特提出本发明。

### 发明内容

[0005] 本发明的目的之一在于提供一种氧化钪的提纯方法,以缓解现有的提出方法工序复杂、人工成本高、会产生环保问题以及获得的氧化钪杂质含量高的技术问题。

[0006] 为解决上述技术问题,本发明特采用如下技术方案:

[0007] 本发明的第一方面提供了一种氧化钪的提纯方法,包括以下步骤:

[0008] 步骤A:含钪碱饼优溶后得到的优溶滤液先制液再进行4-8级逆流萃取,得到负载有机相;

[0009] 步骤B:对负载有机相洗涤后进行4-6级反萃得到反萃液;

[0010] 步骤C:对反萃液浓缩后草沉焙烧得到氧化钪。

[0011] 可选地,使用盐酸进行所述优溶,优溶后得到优溶滤液和优溶渣。

[0012] 优选地,所述优溶的pH为0.5-3。

[0013] 可选地,使用浓盐酸和纯水进行所述制液得到含钪料液。

[0014] 可选地,所述含钪料液的酸度为1mol/L-3mol/L,氧化钪浓度为4g/L-8g/L。

[0015] 可选地,使用有机相进行所述逆流萃取。

[0016] 优选地,所述有机相包括萃取剂、添加剂和稀释剂。

[0017] 优选地,所述萃取剂包括P507。

[0018] 优选地,所述添加剂包括异辛醇、仲辛醇和TBP中的至少一种。

[0019] 优选地,所述稀释剂包括煤油。

[0020] 可选地,所述有机相包括按体积百分比计的P507为10%-30%、异辛醇10%,余量为煤油。

[0021] 优选地,所述逆流萃取的O/A为1:1-2。

- [0022] 可选地,使用1mol/L-3mol/L的盐酸进行所述洗涤。
- [0023] 优选地,所述洗涤为1-3级洗涤。
- [0024] 可选地,使用4mol/L-6mol/L的盐酸进行所述反萃。
- [0025] 优选地,所述反萃的温度为50℃-70℃。
- [0026] 可选地,步骤C中,反萃液浓缩后的氧化钪浓度为30g/L-40g/L。
- [0027] 优选地,反萃液浓缩后的酸度为0.8mol/L-1.2mol/L。
- [0028] 可选地,步骤C中,草酸的加入量为氧化钪质量的3倍-4倍。
- [0029] 优选地,焙烧的温度为850℃-950℃。
- [0030] 优选地,焙烧的时间为3h-4h。
- [0031] 本发明的第二方面提供了所述的提纯方法提纯得到的氧化钪。
- [0032] 与现有技术相比,本发明至少具有如下有益效果:
- [0033] 本发明提供的提纯方法,使用多级的逆流萃取和多级反萃进行钪元素的富集,减少了工艺流程,减少了人工成本。该方法全流程不使用硝酸,没有混酸排放问题以及硝酸加入引起的氨氮排放问题。本发明所述氧化钪的提纯方法工艺简单、操作性强、成本低、可实现工业化生产,适合大规模推广使用。
- [0034] 本发明提纯方法得到的氧化钪,仅通过一次草沉焙烧即可得到99.5%以上的高纯氧化钪产品。

#### 附图说明

- [0035] 为了更清楚地说明本发明具体实施方式或现有技术中的技术方案,下面将对具体实施方式或现有技术描述中所需要使用的附图作简单地介绍,显而易见地,下面描述中的附图是本发明的一些实施方式,对于本领域普通技术人员来讲,在不付出创造性劳动的前提下,还可以根据这些附图获得其他的附图。
- [0036] 图1为现有的制备氧化钪的工艺流程图;
- [0037] 图2为实施例1提供的氧化钪的提纯方法的工艺流程图。

#### 具体实施方式

- [0038] 为使本发明的目的、技术方案和优点更加清楚,下面将结合本发明实施例,对本发明实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述,显然,所描述的实施例是本发明一部分实施例,而不是全部的实施例。本发明实施例的组件可以以各种不同的配置来布置和设计。
- [0039] 国内生产高纯氧化钪的工艺先将氯化钛白废液经P204萃取、盐酸和硫酸洗涤、液碱反萃、再经液碱反萃得到含钪碱饼,含钪碱饼需要三次酸溶和两次碱沉,才能得到粗氧化钪产品,该流程如图1所示。
- [0040] 本发明的第一方面提供了一种氧化钪的提纯方法,包括以下步骤:
- [0041] 步骤A:含钪碱饼优溶后得到的优溶滤液先制液再进行4-8级逆流萃取,得到负载有机相;
- [0042] 步骤B:对负载有机相洗涤后进行4-6级反萃得到反萃液;
- [0043] 步骤C:对反萃液浓缩后草沉焙烧得到氧化钪。
- [0044] 本发明提供的提纯方法,使用多级的逆流萃取和多级反萃进行钪元素的富集,减

少了工艺流程,减少了人工成本。该方法全流程不使用硝酸,没有混酸排放问题以及硝酸加入引起的氨氮排放问题。本发明所述氧化钪的提纯方法工艺简单、操作性强、成本低、可实现工业化生产,适合大规模推广使用。

[0045] 逆流萃取过程中使含钪料液经过连续几次萃取,每次萃取都加入新鲜的有机溶剂,每经过一次萃取,称为一个萃取级。逆流萃取简单,得到的萃余水相较纯,在有机溶剂总量恒定情况下,级数愈多,萃取效率愈高。

[0046] 当逆流萃取的级数少于4级时,会影响钪的萃取率,导致钪萃取不完全;当逆流萃取的级数大于8级时,会引起萃取过程中有机相萃取过饱和,导致乳化现象。

[0047] 在本发明的一些实施方式中,逆流萃取的级数典型但不限于4级、5级、6级、7级或8级。

[0048] 反萃是用反萃取剂使氧化钪从负载有机相返回水相的过程,为萃取的逆过程。反萃取过程具有简单、便于操作和周期短的特点,是溶剂萃取分离工艺流程中的一个重要环节。经过反萃取及所得反萃液经过进一步处理后,便得到被分离物的成品。反萃后经洗涤不含或少含氧化钪的有机相称再生有机相,继续循环使用。

[0049] 当反萃的级数少于4级时,反萃不完全,造成原料液的浪费;当反萃的级数大于6级时,会提高成本。

[0050] 在本发明的一些实施方式中,反萃的级数典型但不限于4级、5级或6级。

[0051] 可选地,使用盐酸进行所述优溶,优溶后得到优溶滤液和优溶渣。

[0052] 含钪的氢氧化物沉淀经水洗过滤后的碱饼,用盐酸优先溶解钪,使得钪比大部分钛、铁、锆、钽等杂质优先溶解出,过滤后获得的含钪氯化物的溶液称为优溶滤液。

[0053] 优选地,所述优溶的pH为0.5-3。

[0054] 在本发明的一些实施方式中,所述优溶的pH典型但不限于0.5、1、1.5、2、2.5或3。

[0055] 可选地,使用浓盐酸和纯水进行所述制液得到含钪料液。

[0056] 可选地,所述含钪料液的酸度为1mol/L-3mol/L,氧化钪浓度为4g/L-8g/L。

[0057] 在本发明的一些实施方式中,所述含钪料液的酸度典型但不限于1mol/L、1.5mol/L、2mol/L、2.5mol/L或3mol/L;含钪料液中氧化钪浓度典型但不限于4g/L、5g/L、6g/L、7g/L或8g/L。

[0058] 可选地,使用有机相进行所述逆流萃取。

[0059] 优选地,所述有机相包括萃取剂、添加剂和稀释剂。

[0060] 优选地,所述萃取剂包括P507。

[0061] P507化学名称为2-乙基己基磷酸2-乙基己基酯,可溶于煤油、石油醚、醇,不溶于水。

[0062] 优选地,所述添加剂包括异辛醇、仲辛醇和TBP中的至少一种。

[0063] TBP是指磷酸三丁酯,是一种有机化合物,化学式为 $C_{12}H_{27}O_4P$ 或 $(C_4H_9)_3PO_4$ ,是一种无色、几乎是无臭的液体。

[0064] 优选地,所述稀释剂包括煤油。

[0065] 可选地,所述有机相包括按体积百分比计的P507为10%-30%、异辛醇10%,余量为煤油。

[0066] 本发明提供的逆流萃取有机相,其中P507对钪具有高选择性,钪与P507络合形成

萃合物进入有机相中,异辛醇作用为消除萃取过程中第三相,抑制乳化现象,煤油为惰性有机试剂,本身不参与化学反应,进一步除去稀土、钛、铁、锆、钽、铀等杂质。

[0067] 在本发明的一些实施方式中,有机相中,P507的体积百分比典型但不限于10%、15%、20%、25%或30%;异辛醇的体积百分比为10%;煤油的体积百分比为有机相中除了P507和异辛醇的体积的余量,P507、异辛醇和煤油的体积百分比之和为100%。

[0068] 优选地,所述逆流萃取的O/A为1:1-2。

[0069] O/A为有机相与水相的体积比。在本发明的一些实施方式中,所述逆流萃取的O/A典型范不限于1:1、1:1.5或1:2。

[0070] 可选地,使用1mol/L-3mol/L的盐酸进行所述洗涤。

[0071] 洗涤洗去负载有机相中的钽,更进一步除钽。在本发明的一些实施方式中,洗涤使用的盐酸的浓度典型但不限于1mol/L、1.5mol/L、2mol/L、2.5mol/L或3mol/L。

[0072] 优选地,所述洗涤为1-3级洗涤。

[0073] 在本发明的一些实施方式中,所述洗涤的级数典型但不限于1级、2级或3级。

[0074] 可选地,使用4mol/L-6mol/L的盐酸进行所述反萃。

[0075] 在本发明的一些实施方式中,反萃使用的盐酸浓度典型但不限于4mol/L、4.5mol/L、5mol/L、5.5mol/L或6mol/L。

[0076] 优选地,所述反萃的温度为50°C-70°C。

[0077] 在本发明的一些实施方式中,反萃的温度典型但不限于50°C、55°C、60°C、65°C或70°C。

[0078] 在本发明的一些实施方式中,4.5mol/L酸度的盐酸在65°C条件下,单级反萃,对钽有60%的反萃率,通过增加级数,可以提高总反萃率。利用高浓度盐酸,在较高温度下,将钽从负载有机相中反萃到水相中。

[0079] 可选地,步骤C中,反萃液浓缩后的氧化钽浓度为30g/L-40g/L。

[0080] 在本发明的一些实施方式中,反萃液浓缩后的氧化钽浓度典型但不限于30g/L、32g/L、34g/L、36g/L、38g/L或40g/L。

[0081] 优选地,反萃液浓缩后的酸度为0.8mol/L-1.2mol/L。

[0082] 在本发明的一些实施方式中,反萃液浓缩后的酸度典型但不限于0.8mol/L、0.9mol/L、1.0mol/L、1.1mol/L或1.2mol/L。

[0083] 可选地,步骤C中,草酸的加入量为氧化钽质量的3倍-4倍。

[0084] 草酸的加入量为氧化钽质量的3倍-4倍时,能充分将溶液中的钽元素反应生成草酸钽。

[0085] 优选地,焙烧的温度为850°C-950°C。

[0086] 在本发明的一些实施方式中,焙烧的温度典型但不限于850°C、870°C、890°C、910°C、930°C或950°C。

[0087] 优选地,焙烧的时间为3h-4h。

[0088] 本发明的第二方面提供了所述的提纯方法提纯得到的氧化钽。

[0089] 本发明提纯方法得到的氧化钽,仅通过一次草沉焙烧即可得到99.5%以上的高纯氧化钽产品。

[0090] 在本发明的实施方式中,含钽碱饼是氯化钛白废酸先经P204萃取,再经盐酸和硫

酸洗涤,之后经液碱反萃后的沉淀物为含钽碱饼。

[0091] 下面结合实施例,对本发明的一些实施方式作详细说明。在不冲突的情况下,下述的实施例及实施例中的特征可以相互组合。

[0092] 下述实施例和对比例使用的碱饼为同一批,碱饼湿基氧化钽含量为10%,水分含量55%,钠含量15%,钽含量4%。

[0093] 实施例1

[0094] 本实施例提供一种氧化钽,流程示意图如图2所示,具体步骤如下:

[0095] 酸溶:使用盐酸将含钽碱饼进行优溶,优溶终点pH为2,得到优溶滤液。

[0096] 制液:用浓盐酸调节优溶滤液的pH为3.29得到含钽料液。

[0097] 萃取:对含钽料液进行六级逆流萃取,使用的萃取有机相为15%P507+10%异辛醇+75%煤油(体积比例),萃取相比O/A=1:1。

[0098] 洗涤:使用3mol/L盐酸进行三级洗涤,洗涤相比O/A=10:1,氧化钽损失为2%。

[0099] 反萃:使用4.5mol/L盐酸进行六级反萃,反萃相比O/A=1:1,氧化钽反萃率为95%,得到反萃液。

[0100] 浓缩:通过蒸发浓缩的方式,提高反萃液中氧化钽的浓度。

[0101] 草沉焙烧:在浓缩后的反萃液中加入氧化钽质量3倍的草酸进行草沉,之后进行高温焙烧,得到氧化钽。

[0102] 实施例2

[0103] 本实施例提供一种氧化钽,与实施例1不同的是,制液步骤用浓盐酸调节优溶滤液的pH为2.45。其余方法和步骤均与实施例1相同,在此不再赘述。

[0104] 实施例3

[0105] 本实施例提供一种氧化钽,与实施例1不同的是,制液步骤用浓盐酸调节优溶滤液的pH为1.67。其余方法和步骤均与实施例1相同,在此不再赘述。

[0106] 实施例4

[0107] 本实施例提供一种氧化钽,与实施例1不同的是,萃取步骤使用的有机相为30%P507+10%异辛醇+60%煤油(体积比例),其余方法和步骤均与实施例1相同,在此不再赘述。

[0108] 实施例5

[0109] 本实施例提供一种氧化钽,与实施例1不同的是,萃取步骤使用的有机相为30%P507+70%煤油(体积比例),其余方法和步骤均与实施例1相同,在此不再赘述。

[0110] 对比例1

[0111] 本对比例提供一种氧化钽,与实施例1不同的是,萃取过程采用2级逆流萃取,反萃步骤采取3级反萃,其余方法和步骤均与实施例1相同,在此不再赘述。

[0112] 试验例

[0113] 将实施例1-5和对比例1萃取后的料液和萃余液进行含量和全分析,结果如表1和表2所示。

[0114] 表1萃取结束后料液性能数据表

	样品编号	Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (g/L)	[H <sup>+</sup> ](mol/L)	萃取率 (%)	
[0115]	实施例 1	料液 1#	6.04	3.29	-
		萃余液 1#	0.08	3.19	98.67
	实施例 2	料液 2#	6.17	2.45	-
		萃余液 2#	0.06	2.48	99.03
	实施例 3	料液 3#	6.36	1.67	-
		萃余液 3#	0.04	1.76	99.37
实施例 4	料液 4#	6.79	3.18		
[0116]		萃余液 4#	0.04	3.12	99.41
	实施例 5	料液 5#	6.25	3.18	
		萃余液 5#	0.024	3.16	99.61
	对比例 1	料液 1' #	6.04	3.29	-
		萃余液 1' #	2.13	3.16	64.73

[0117] 表2萃取结束后料液全分析数据表

	样品编号	Ti (mg/L)	Zr (mg/L)	Th (mg/L)	U (mg/L)	Y (mg/L)	Yb (mg/L)	Lu (mg/L)	
[0118]	实施例 1	料液 1#	11.852	26.28	148	1.95	15.42	20.2	5
		萃余液 1#	11.86	26.3	146	1.47	15.48	20.2	5.04
	实施例 2	料液 2#	11.782	25.88	144.4	1.95	15.5	20.2	5.02
		萃余液 2#	11.66	25.46	147.8	1.49	15.44	20	4.98
	实施例 3	料液 3#	11.686	26.3	145.8	1.9	15.32	19.76	4.9
		萃余液 3#	11.586	25.36	146.8	1.31	15.4	19.92	4.96
	实施例 4	料液 4#	25.66	26	172.6	8.44	15.36	17.8	9.01
		萃余液 4#	15.22	12.2	157.6	2.97	15.23	17.22	8.79
	实施例 5	料液 5#	17	83	103	4.4	12	12	6.7
		萃余液 5#	3.7	0.46	3.4	0.12	11	8.2	5.9
	对比例 1	料液 1' #	11.852	26.28	148	1.95	15.42	20.2	5
		萃余液 1' #	10.21	25.31	124	1.56	12.37	20.1	4.98

[0119] 将实施例1-5和对比例1得到的氧化铈做全分析,结果如表3所示。



[0120] 表3氧化钪全分析结果

[0121] 样品名称	Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	TiO <sub>2</sub> (ppm)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (ppm)	ZrO <sub>2</sub> (ppm)	SiO <sub>2</sub> (ppm)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (ppm)	Na <sub>2</sub> O (ppm)	CaO (ppm)	Th+U (ppm)	Lu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +Y b <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (ppm)	Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /T REO
[0122] 实施例 1	99.10	1	20	1	39	6	87	62	5+2	<3	>99.99%
实施例 2	99.21	22	8	2	50	7	75	34	6+2	<3	>99.99%
实施例 3	99.06	14	9	2	35	6	81	29	5+1	<3	>99.99%
实施例 4	95.14	54	200	687	156	10	598	279	457+3 0	259	>99%
实施例 5	74.24	51	299	6919	190	10	456	783	12306 1+20	595	>99%
对比 例 1	98.73	9	10	3	39	6	48	82	5+2	<3	>99.99%

[0123] 从表1-表3数据可以看出,当有机相中P507比例过低,导致萃取过饱和引起乳化;当有机相中P507比例过高时,在萃取钪的同时也会对杂质有相应的萃取率,同样会造成氧化钪产品中杂质偏高;不加异辛醇会引起萃取分相时间长,界面有难消气泡,并且氧化钪产品中杂质含量偏高;萃取级数少,会导致钪萃取率低。

[0124] 最后应说明的是:以上各实施例仅用以说明本发明的技术方案,而非对其限制;尽管参照前述各实施例对本发明进行了详细的说明,本领域的普通技术人员应当理解:其依然可以对前述各实施例所记载的技术方案进行修改,或者对其中部分或者全部技术特征进行等同替换;而这些修改或者替换,并不使相应技术方案的本质脱离本发明各实施例技术方案的范围。

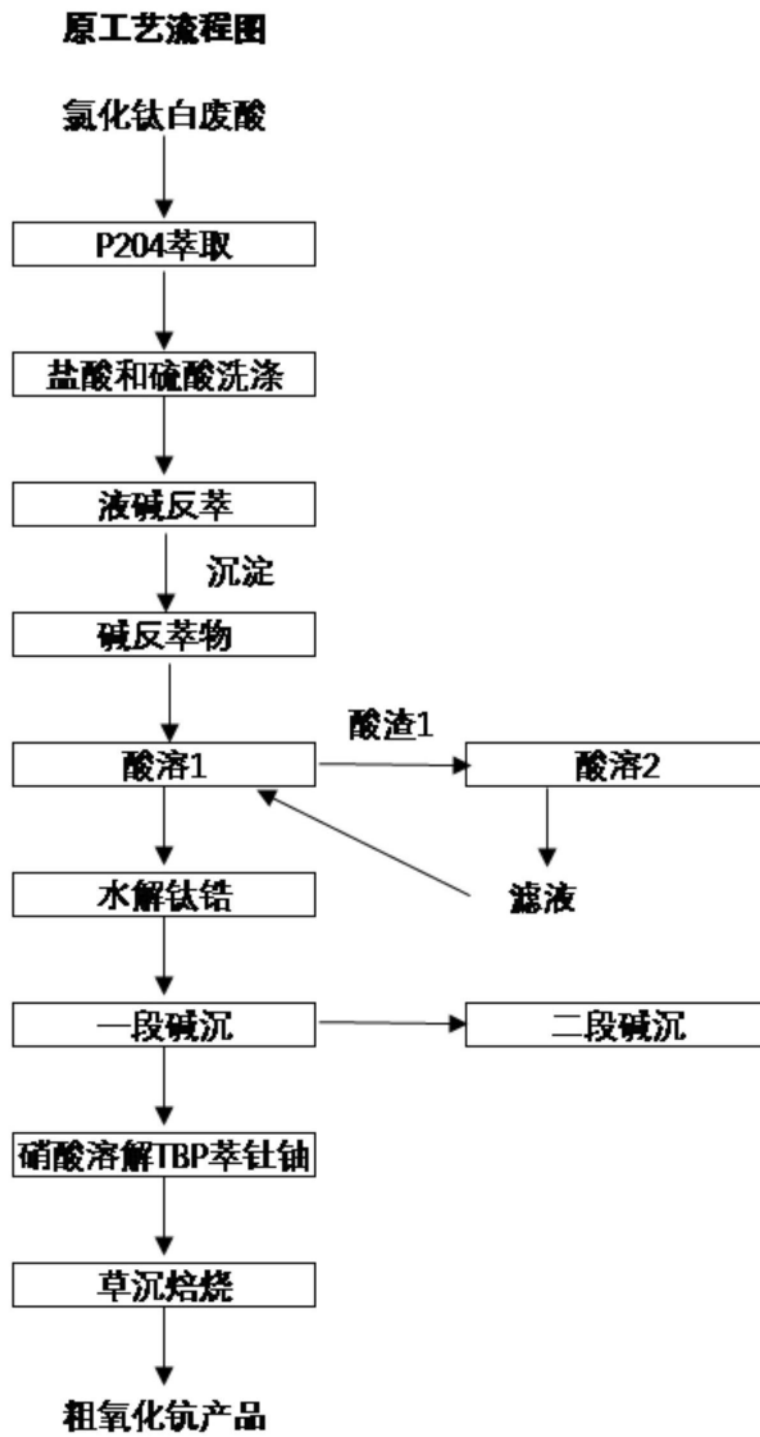


图1

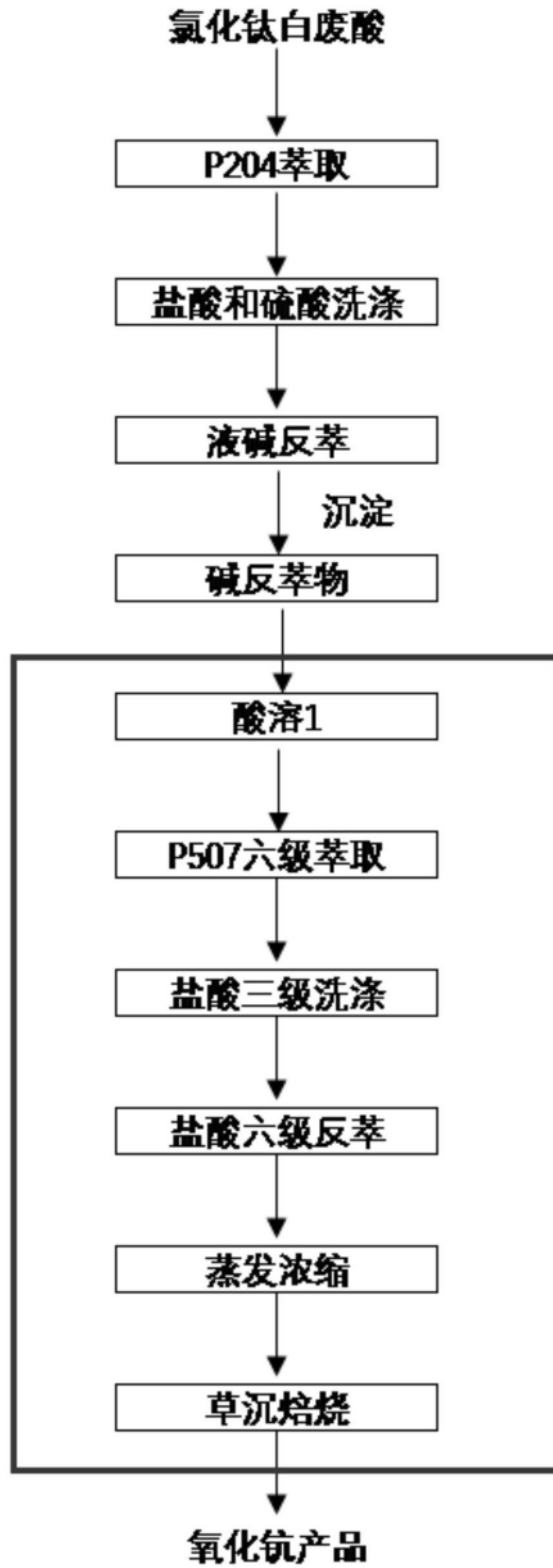


图2