



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 114634199 B

(45) 授权公告日 2024.05.24

(21) 申请号 202210169755.9

(22) 申请日 2022.02.23

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 114634199 A

(43) 申请公布日 2022.06.17

(73) 专利权人 中国恩菲工程技术有限公司
地址 100038 北京市海淀区复兴路12号

(72) 发明人 刘召波 王玮玮 姚亮 陈宋璇
邱爽

(74) 专利代理机构 北京鸿元知识产权代理有限公司 11327
专利代理师 曹素云 董永辉

(51) Int. Cl.
C01F 17/212 (2020.01)
C01F 17/17 (2020.01)

(56) 对比文件

CN 108603247 A, 2018.09.28

CN 109133142 A, 2019.01.04

CN 113120941 A, 2021.07.16

CN 113371751 A, 2021.09.10

JP 2014012901 A, 2014.01.23

WO 2021006144 A1, 2021.01.14

审查员 白婧

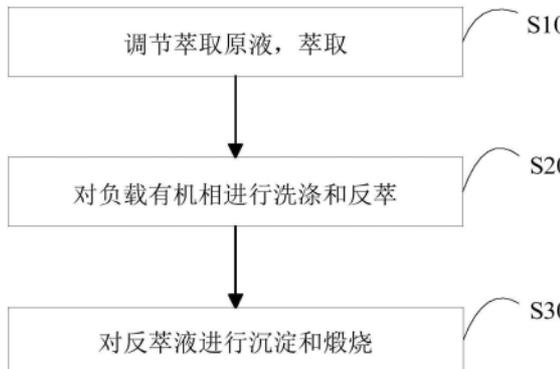
权利要求书1页 说明书5页 附图2页

(54) 发明名称

低成本制备超高纯氧化钨的方法

(57) 摘要

本发明公开了一种低成本制备超高纯氧化钨的方法。该方法包括：调节萃取原液的酸度为 $6\text{mol/L} \sim 9\text{mol/L}$ ，调节萃取原液中硝酸根离子浓度 $\leq 2\text{mol/L}$ ，调节萃取原液中硫酸根离子浓度 $< 3\text{mol/L}$ ，进行萃取，得到负载有机相和萃余液，其中所述萃取原液为以氯离子为主体系的含钨的溶液，氯离子浓度 $\geq 0.5\text{mol/L}$ ；萃取有机相中的萃取剂采用磷酸酯类萃取剂；对负载有机相依次进行洗涤和反萃，得到反萃液，其中，洗涤液酸度 $\geq 6\text{mol/L}$ ，反萃液酸度 $< 6\text{mol/L}$ ；对反萃液进行沉淀和煅烧，得到氧化钨。采用本发明制备氧化钨，其反萃过程容易实现，不需要强碱沉淀反萃，不会引起大量有机夹杂，不会因此损失，具有成本低，对设备要求低，工艺简单，安全性高，萃取率高的优点。



1. 一种低成本制备超高纯氧化钪的方法,其特征在于,包括:

调节萃取原液的酸度为 $6\text{mol/L} \sim 9\text{mol/L}$,调节萃取原液中硝酸根离子浓度 $\leq 2\text{mol/L}$,调节萃取原液中硫酸根离子浓度 $< 3\text{mol/L}$,进行萃取,得到负载有机相和萃余液;其中,所述萃取原液为以氯离子为主体系的含钪的溶液,氯离子浓度 $\geq 0.5\text{mol/L}$;萃取有机相中的萃取剂采用磷酸酯类萃取剂;萃取时,0/A相比 $3:1 \sim 1:5$,反应时间 $2\text{min} \sim 15\text{min}$,反应温度为 $15^\circ\text{C} \sim 60^\circ\text{C}$;

对所述负载有机相依次进行洗涤和反萃,得到反萃液;其中,洗涤液和反萃液均为盐酸,所述洗涤液酸度 $\geq 6\text{mol/L}$,所述反萃液酸度 $< 6\text{mol/L}$ 且不低于 3mol/L ;洗涤时,0/A相比 $1:1 \sim 10:1$,反应时间为 $10\text{s} \sim 30\text{min}$,反应温度为 $5^\circ\text{C} \sim 100^\circ\text{C}$;反萃时,0/A相比 $1:1 \sim 10:1$,反应时间: $10\text{s} \sim 30\text{min}$,反应温度为 $5^\circ\text{C} \sim 100^\circ\text{C}$;

对所述反萃液进行沉淀和煅烧,得到氧化钪。

2. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,

所述洗涤的步骤中,0/A相比 $1:1 \sim 5:1$,反应时间为 $2\text{min} \sim 15\text{min}$,反应温度为 $15^\circ\text{C} \sim 60^\circ\text{C}$;

所述反萃的步骤中,0/A相比 $1:1 \sim 5:1$,反应时间为 $2\text{min} \sim 15\text{min}$,反应温度为 $15^\circ\text{C} \sim 60^\circ\text{C}$ 。

3. 根据权利要求2所述的方法,其特征在于,所述沉淀的步骤中,采用草酸或碳酸氢氨进行。

4. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述萃取有机相中,稀释剂采用磺化煤油、甲苯、正己烷、正辛醇、仲辛醇、异辛醇中的一种或几种,所述磷酸酯类萃取剂的浓度为 $5\% \sim 80\%$ 。

5. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,萃取有机相中的萃取剂为中性磷类萃取剂中的一种或几种复合而成的复合萃取剂。

低成本制备超高纯氧化钪的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及氧化钪制备技术领域,特别是涉及一种低成本制备超高纯氧化钪的方法。

背景技术

[0002] 钪是一种重要的稀土元素,是最好的铝合金晶粒细化剂,其独特性质使以铝钪合金为代表的钪材料在航天、航空、国防科工、新能源、新一代信息技术等领域具有不可替代的作用,美国、日本、澳大利亚等一些国家把钪列为关键矿产资源。目前,国际市场上4N氧化钪的价格昂贵可高达4600美元/公斤。随着5G的普及,大功率的通讯模块、基站的拓展,高频高功率器件与模块逐步走上应用的舞台;另外由于钪在欧姆接触电极、肖特基接触电极、相变存储介质、三代半导体电力电子芯片互联网中得到广泛应用,故对高纯钪的需求将会越来越大。

[0003] 目前超高纯氧化钪的制备通常采用P350、TBP等萃取剂或其相应萃淋树脂进行,另外还采用P204、P507、Cyanex272等其他萃取剂。现有技术采用上述萃取剂制备氧化钪存在成本高、安全性低、对设备要求高、工艺复杂、反萃困难等一系列问题。具体地,例如:

[0004] 1) 采用P350制备高纯氧化钪的主要问题是其P350成本较高,且P350萃取剂在其制备过程中存在较大危险,工艺复杂。

[0005] 2) 采用TBP制备高纯氧化钪过程中需要较高酸度,矿酸在较高的酸度条件下容易挥发。另外TBP在溶液中的溶解度也较高,TBP萃取剂对萃取槽腐蚀能力较大,对萃取槽材质要求较高,这些无形当中增加了制备成本。在实际应用当中,TBP使用较少。

[0006] 3) 采用其他萃取剂如P204或P507制备高纯氧化钪时反萃困难,需要碱反萃,分相困难,极其容易二次引入杂质。Cyanex272负载钪时,在反萃过程中较易实现,但其不具有选择特性,萃取钪其他杂质不能除去,可用于钪的初步富集,但不能用于高纯氧化钪的制备。

发明内容

[0007] 基于上述问题,本发明的目的在于提供一种低成本的制备超高纯氧化钪的方法;该方法成本低,反萃容易,不需要强碱沉淀反萃,不会因为引起大量有机夹杂,制备过程损失少;可以解决现有各氧化钪制备方法中所存在的成本高、安全性低、对设备要求高、工艺复杂、反萃困难等一系列问题。

[0008] 本发明的上述目的是通过以下技术方案实现的:

[0009] 根据本发明的一个方面,本发明提供一种低成本制备超高纯氧化钪的方法,包括:

[0010] 调节萃取原液的酸度为 $6\text{mol/L} \sim 9\text{mol/L}$,调节萃取原液中硝酸根离子浓度 $\leq 2\text{mol/L}$,调节萃取原液中硫酸根离子浓度 $< 3\text{mol/L}$,进行萃取,得到负载有机相和萃余液;其中,所述萃取原液为以氯离子为主体系的含钪的溶液,氯离子浓度 $\geq 0.5\text{mol/L}$;萃取有机相中的萃取剂采用磷酸酯类萃取剂;

[0011] 对所述负载有机相依次进行洗涤和反萃,得到反萃液;其中,洗涤液酸度 $\geq 6\text{mol/L}$,反萃液酸度 $< 6\text{mol/L}$;

[0012] 对所述反萃液进行沉淀和煅烧,得到氧化钪。

[0013] 可选的,所述萃取有机相中,稀释剂采用碘化煤油、甲苯、正己烷、正辛醇、仲辛醇、异辛醇中的一种或几种,所述磷酸酯类萃取剂的浓度为5%~80%。

[0014] 可选的,所述萃取的步骤中,O/A相比5:1~1:10,反应时间10s~30min,反应温度为5°C~100°C。优选的,所述萃取的步骤中,O/A相比3:1~1:5,反应时间2min~15min,反应温度为15°C~60°C。

[0015] 可选的,所述洗涤液为盐酸。可选的,所述洗涤的步骤中,O/A相比1:1~10:1,反应时间为10s~30min,反应温度为5°C~100°C。优选的,所述反萃的步骤中,O/A相比1:1~10:1,反应时间:10s~30min,反应温度为5°C~100°C。

[0016] 可选的,所述反萃液为盐酸。可选的,所述洗涤的步骤中,O/A相比1:1~5:1,反应时间为2min~15min,反应温度为15°C~60°C。优选的,所述反萃的步骤中,O/A相比1:1~5:1,反应时间为2min~15min,反应温度为15°C~60°C。

[0017] 优选的,所述沉淀的步骤中,采用草酸或碳酸氢氨进行。

[0018] 优选的,萃取有机相中的萃取剂为中性磷类萃取剂中的一种或几种复合而成的复合萃取剂。

[0019] 有益效果:本发明低成本制备超高纯氧化钪的方法,通过对萃取以及洗涤和反萃过程中的酸度进行优化,通过对萃取原液各离子浓度进行调控,通过对萃取剂进行选择,提高了萃钪能力和选择性;反萃更加容易,不需要强碱沉淀反萃;不会引入大量有机杂质,也不会因引入大量有机夹杂而损失所带来的成本增加问题;减去了除杂和沉淀反萃部分既避免了这两部分存在的技术问题,还简化了工艺流程;解决了现有氧化钪制备方法所存在的成本高、安全性低、对设备要求高、工艺复杂、反萃困难等一系列问题。

附图说明

[0020] 图1是低成本制备超高纯氧化钪方法的流程示意图;

[0021] 图2是实施例采用的一种中性磷类萃取剂的H谱核磁测试结果;

[0022] 图3是实施例采用的一种中性磷类萃取剂的红外光谱测试结果。

具体实施方式

[0023] 下面将结合本发明实施例对本发明技术方案进行清楚、完整地描述,显然,所描述的实施例仅仅是本发明一部分实施例,而不是全部的实施例。以下对至少一个示例性实施例的描述实际上仅仅是说明性的,决不作为对本发明及其应用或使用的任何限制。基于本发明中的实施例,本领域普通技术人员在没有作出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例,都属于本发明保护的范围。

[0024] 图1示意性示出了本发明中一种低成本制备超高纯氧化钪方法的流程,如图1所示,所述低成本制备超高纯氧化钪的方法包括步骤S10调节萃取原液,萃取;步骤S20,对负载有机相改进行洗涤和反萃;步骤S30,对反萃液进行沉淀和煅烧。本发明提供一实施例中低成本制备超高纯氧化钪的方法,包括以下步骤:

[0025] 1) 萃取水相调节:

[0026] 对含钪的萃取原液中各离子浓度进行调节和控制。其中,水相以氯离子为主体系,氯离子浓度 $\geq 0.5\text{mol/L}$,优选范围 $3\text{mol/L} \sim 9\text{mol/L}$,氯化钪溶液中酸度提高至 6mol/L 以上,较优值取 $6.5\text{mol/L} \sim 9\text{mol/L}$ 。将硝酸根离子浓度调节至 $\leq 2\text{mol/L}$,否则将极大的影响后续萃取净化行为,该范围可以提高钪萃取净化程度。将硫酸根离子浓度控制在 3mol/L 以下,钪离子浓度较高时容易导致钪离子的析出,造成钪的损失,该范围可以避免钪的损失。

[0027] 2) 净化萃取:

[0028] 净化萃取得到负载有机相和萃余液。其中,O/A相比 $5:1 \sim 1:10$,优选范围 $3:1 \sim 1:5$ 。反应时间: $10\text{s} \sim 30\text{min}$,优选范围 $2\text{min} \sim 15\text{min}$ 。反应温度: $5^\circ\text{C} \sim 100^\circ\text{C}$,优选范围 $15^\circ\text{C} \sim 60^\circ\text{C}$ 。

[0029] 其中,萃取有机中,萃取剂采用磷酸酯类萃取剂,优选的采用稀释剂将其稀释至浓度为 $5\% \sim 80\%$,该范围萃取分相时间在 15min 以内;更优选稀释至 $5\% \sim 70\%$,该范围萃取分相时间约在 10min 以内,例如,浓度不高于 60% 情况下,萃取分相时间一般在 5min 以内。其中,稀释剂可以为磺化煤油、甲苯、正己烷、正辛醇、仲辛醇、异辛醇等。

[0030] 其中,所述磷酸酯类萃取剂可以是2-乙基己基磷酸2-乙基己基酯(P507)、磷酸二异辛酯(P204)、二(2,4,4-三甲基戊基)磷酸(Cyanex272)、磷酸三丁酯(TBP)、甲基磷酸二甲庚酯(P350)、三烷基氧化膦(TRPO)、亚磷酸三辛酯、磷酸三辛酯(TOP)、磷酸二丁酯($\text{C}_8\text{H}_{19}\text{O}_4\text{P}$)、二丁基磷酸丁酯($\text{C}_{12}\text{H}_{27}\text{O}_3\text{P}$)、ENFI04等中的一种或几种复合而成的复合萃取剂。

[0031] 优选地,所述磷酸酯类萃取剂采用中性磷类萃取剂中一种或几种复合而成的复合萃取剂。其中中性磷类萃取剂的结构简式可以为 $(\text{RO})_3\text{PO}$, $(\text{RO})_2\text{RPO}$, $(\text{RO})\text{R}_2\text{PO}$, R_3PO ,其中R为烷基;进一步地可以为磷酸三丁酯(TBP)、甲基磷酸二甲庚酯(P350)、三烷基氧化膦(TRPO)、ENFI04中的一种,也可以为其中的几种复合,例如TBP与P350复合,磷酸三丁酯(TBP)与三烷基氧化膦(TRPO)复合,又如,可以将ENFI04作为主萃取剂将其与TBP、P350、TRPO复合,当然也可以将其单独作为萃取剂,其中,ENFI04浓度可以为 $5\% \sim 70\%$,稀释剂可以选择为磺化煤油或正己烷,其他与其复合的萃取剂浓度可以为 $0 \sim 30\%$ 。所述主萃取剂ENFI04是一种中性磷类萃取剂,其为明确具有 $\text{P}=\text{O}$ 官能团,碳分子数为 $12 \sim 24$ 的直链或含支链结构,相对分子质量为 $300 \sim 450$;所述ENFI04的H谱核磁测试结果(BRUKER核磁分析结果)如图1所示,红外光谱测试结果如图2所示,从图1中可以看出,该中性磷类萃取剂中H元素具有的几种空间结构类型;从图2可以看出除 $\text{P}=\text{O}$ 官能团外的所有其他特征官能团情况。

[0032] 3) 负载有机洗涤:

[0033] 对萃取得到的有机相采用洗涤剂进行洗涤。其中,O/A相比 $1:1 \sim 10:1$,优选范围 $1:1 \sim 5:1$ 。反应时间: $10\text{s} \sim 30\text{min}$,优选范围 $2\text{min} \sim 15\text{min}$ 。反应温度: $5^\circ\text{C} \sim 100^\circ\text{C}$,优选范围 $15^\circ\text{C} \sim 60^\circ\text{C}$ 。水相采用盐酸溶液,酸度 $\geq 6\text{mol/L}$,使钪与 Cl^- 主要以 ScCl_4^- 络阴离子形式存在。

[0034] 4) 负载有机反萃:

[0035] 对洗涤后有机相采用反萃剂进行反萃。其中,O/A相比 $1:1 \sim 10:1$,较优值取 $1:1 \sim 5:1$ 。反应时间: $10\text{s} \sim 30\text{min}$,优选范围 $2\text{min} \sim 15\text{min}$ 。反应温度: $5^\circ\text{C} \sim 100^\circ\text{C}$,优选范围 $15^\circ\text{C} \sim 60^\circ\text{C}$ 。水相采用低浓度盐酸溶液,酸度 $< 6\text{mol/L}$,通过改变钪离子存在形式,从而使其从负载有机中可反萃下来。

[0036] 5) 沉淀与煅烧:

[0037] 对反萃取液采用草酸或碳酸氢氨进行沉淀,干燥,煅烧得到氧化钪。

[0038] 下面结合具体实施例对本发明的技术方案做进一步描述。

[0039] 实施例1:

[0040] 该实施例主要探究不同酸度情况下,复合萃取剂对钪和其他16种稀土的萃取率大小。萃取条件:ENFI04浓度30%,TBP浓度10%,O/A比1:1,反应时间5min,室温进行。水相酸度采用分析纯盐酸和纯水调节,萃取完成后水相0.45 μ m滤膜过滤后送样测试。不经过洗涤反萃步骤。

[0041] 萃取试验结果如下表1所示。可见,上述萃取条件对钪与其他稀土具有极好的分离效果,负载有机相在经过洗涤后钪与其他稀土元素的分离效果更好,其中,其他稀土元素是指钪与15种镧系稀土元素。

[0042] 表1不同酸度下复合萃取剂对钪和其他稀土元素的萃取结果

盐酸酸度 mol/L	1	2	5	6	7	8
钪萃取率%	0	0	28.7	54.0	60.2	65.3
其他稀土最高萃取率 %	<5	<5	<5	<5	<5	<5

[0044] 实施例2:

[0045] 本实施例主要探究中性磷类萃取剂复合而成的复合萃取剂对钪与杂质Ca,Co,Fe,Mg,Mn,Ni,Ti,Zr,Cr(III),Na,Si的萃取分离效果。萃取试验在盐酸酸度7.2mol/L,室温条件下反应5min。洗涤用盐酸酸度7.2mol/L酸液进行,室温条件下反应5min。反萃采用盐酸酸度3mol/L酸液进行,室温条件下反应5min。有机相ENFI04浓度为30%,TRPO浓度10%,试验O/A相比均为1:1。

[0046] 试验结果如下表2所示。可见,上述复合萃取剂在当前条件下对以上杂质元素均有较好的分离效果。Co,Mn,Na等某些杂质还可在洗涤段洗脱掉,实现钪的深层次净化。

[0047] 表2复合萃取剂对常见元素杂质萃取分离结果

元素	原液mg/L	萃余液mg/L	洗液mg/L	反萃液mg/L
Sc g/L	13.9	4.36	1.13	8.52
Ca	211	203	2.68	1.91
Co	267	174	77.9	3.4
Fe	5.3	1.03	0.79	1.87
Mg	61.4	59.2	0.72	0.46
Mn	504	475	19.6	0.5
Ni	278	272	1.09	0.11
Ti	2.18	2.22	0.13	0.69
Zr	1.46	0.45	0.17	0.28
Cr(III)	39.8	39.7	0.46	0.17
Na	393	391	8.6	4.23

Si	5.7	7.03	0.41	0.78
----	-----	------	------	------

[0049] 实施例3

[0050] 该实施例主要探究在一定酸度情况下,复合萃取剂对钪和杂质的萃取分离情况和超高纯氧化钪(超高纯氧化钪绝对纯度大于4N)制备。萃取条件在P350浓度20%,TBP浓度20%,O/A比1:1,室温进行,逆流萃取级数6级,单级反应时间10min。萃取原液水相酸度7.0mol/L,钪萃取率大于99%,其他杂质萃取率小于4%;采用6.5mol/L盐酸溶液在O/A比3:1,逆流洗涤级数4级,杂质洗脱率99%以上,钪洗脱损失率小于1%;在用3mol/L盐酸在O/A比3:1,逆流反萃级数10级,反萃温度60℃条件下进行,钪反萃率100%。低压蒸发脱酸后,采用碳酸氢氨沉淀;在800℃氧化煅烧4h后制得高纯氧化钪,样品绝对纯度4N5以上。

[0051] 实施例4:

[0052] 本实施例主要探究复合萃取剂中不同浓度ENFI04萃取钪的行为,稀释剂为磺化煤油。萃取条件为O/A相比均为1:1,室温条件下反应5min。萃取原液盐酸酸度7mol/L,钪初始浓度为14.5g/L。

[0053] 萃取结果如下表3所示。试验结果表明:萃取剂浓度较高时,钪的萃取分相将受到影响,萃取分相时间变长。并且ENFI04可有效替代P350浓度,而不影响P350的萃取行为。

[0054] 表3不同浓度ENFI04对钪的萃取行为

ENFI04 浓度%	萃取分相	分相时间	萃余液钪浓度 mg/L
20	良好	<5 min	8426.6
40	良好	<5 min	5374.8
60	良好	<5 min	2061
80	良好	15 min	815
100	良好	40 min	344.9
20ENFI04 +20 P350	良好	<5 min	4187.2

[0055] 本发明的描述是为了示例和描述起见而给出的,而并不是无遗漏的或者将本发明限于所公开的形式。很多修改和变化对于本领域的普通技术人员而言是显然的。选择和描述实施例是为了更好说明本发明的原理和实际应用,并且使本领域的普通技术人员能够理解本发明从而设计适于特定用途的带有各种修改的各种实施例。

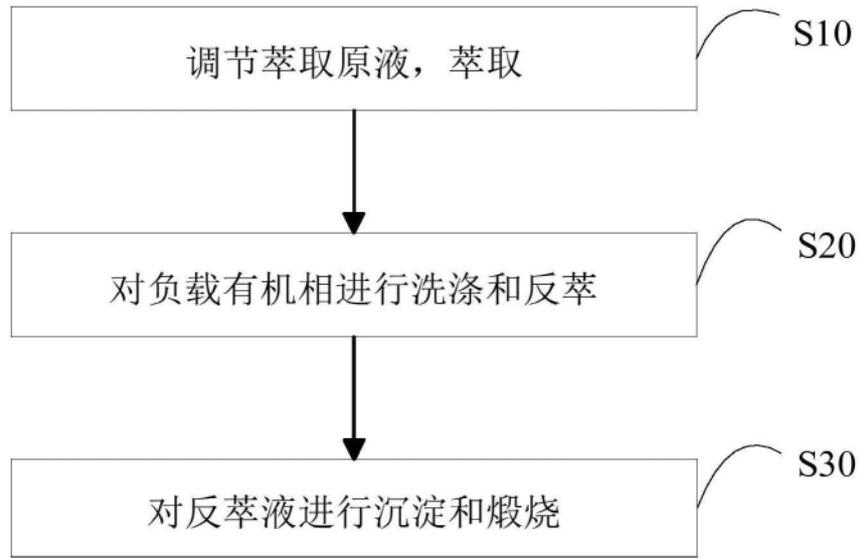


图1

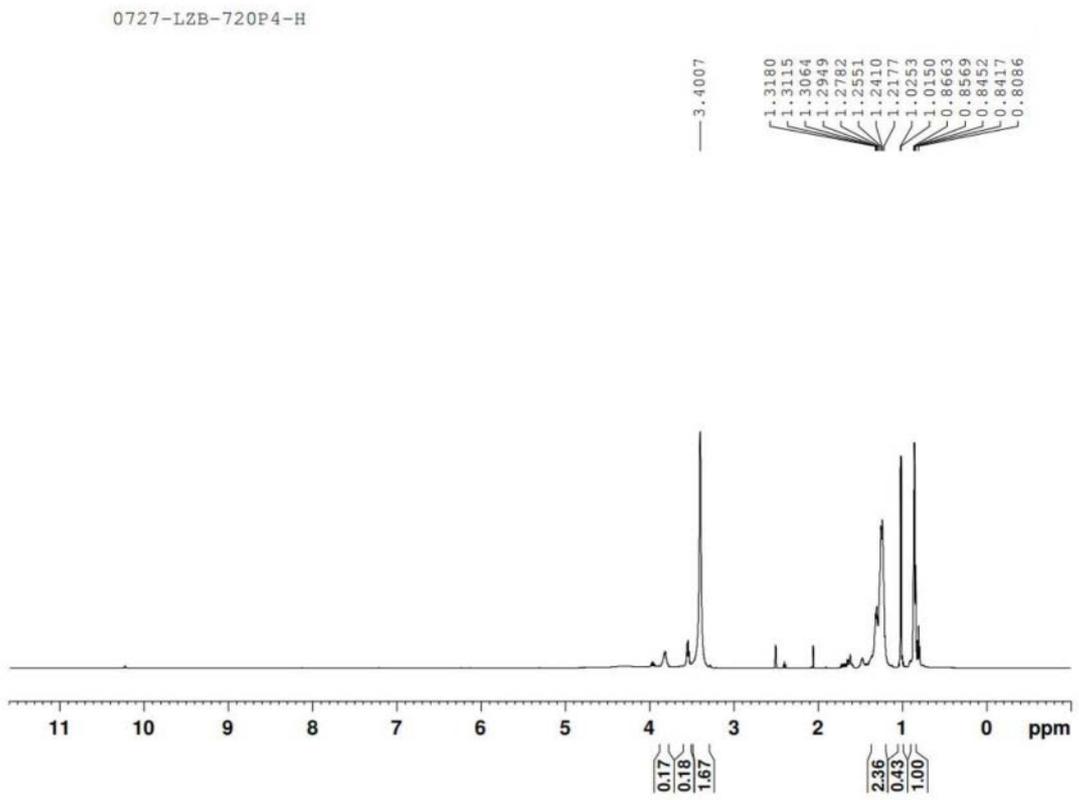


图2

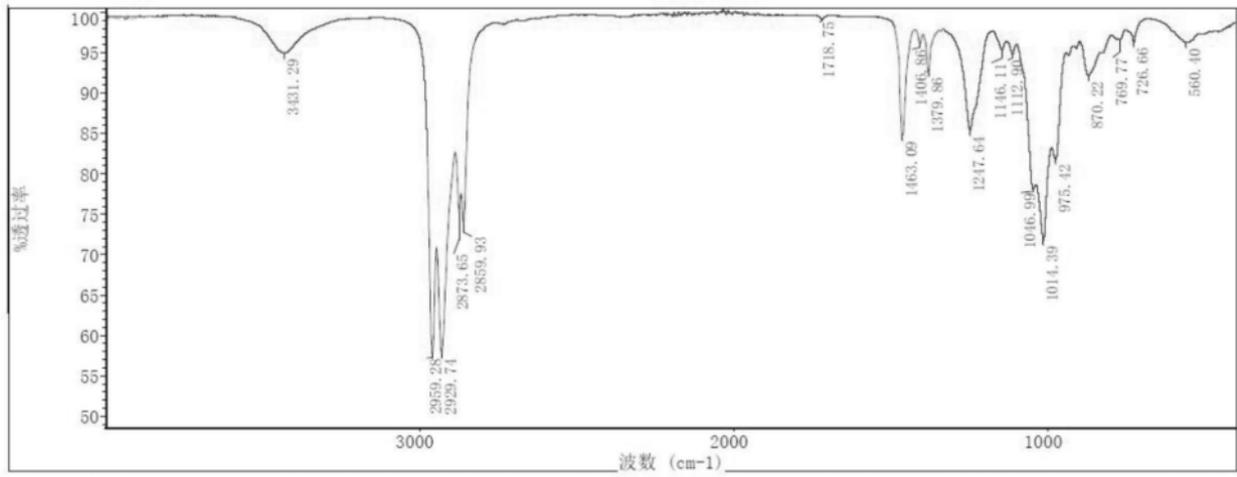


图3