



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101979680 B

(45) 授权公告日 2012.08.15

(21) 申请号 201010547720.1

(22) 申请日 2010.11.17

(73) 专利权人 广东富远稀土新材料股份有限公司

地址 514600 广东省梅州市平远县大柘镇程西村广东富远稀土新材料股份有限公司

专利权人 广州有色金属研究院

(72) 发明人 凌诚 刘志强 杨金华 韩旗英 陈怀杰

(74) 专利代理机构 广州市越秀区海心联合专利代理事务所(普通合伙)
44295

代理人 黄为

(51) Int. Cl.

C22B 3/40(2006.01)

C22B 59/00(2006.01)

(56) 对比文件

CN 101168799 A, 2008.04.30, 说明书全文.

CN 1415544 A, 2003.05.07, 说明书全文.

贾江涛等. 铝在稀土萃取分离流程中的分布及分离方法研究(I).《稀土》.2001,第22卷(第02期),10-13.

李剑虹等. 环烷酸萃取体系中稀土和铝分配比及分离系数的研究.《矿冶》.2010,第19卷(第1期),66-69,76.

审查员 张辉

权利要求书 1 页 说明书 4 页

(54) 发明名称

一种从稀土料液中除铝的方法

(57) 摘要

本发明公开了一种从稀土料液中除铝的方法,属于稀土料液处理技术,旨在提供一种除铝效果好,除铝成本低,稀土回收率高,操作控制方便,工序简单,设备投资少的稀土料液除铝方法,其技术方案的重点包括下述步骤:(1)按体积比为15~25%环烷酸—15~25%醇—煤油配制有机相;(2)将上述配制好的有机相与稀土料液按体积比2~5:1加入至搅拌槽中,开启搅拌,混合均匀;(3)在搅拌条件下,向步骤(2)所得的混合液中加入碱性溶液,加入的碱摩尔总数为稀土料液中稀土元素摩尔总数的50~100%;(4)加碱完毕后继续搅拌一段时间,然后停止搅拌,静置一段时间,溶液分离为水相和有机相,水相即为除铝后的稀土料液;本发明用于稀土料液的除铝。

1. 一种从稀土料液中除铝的方法,其特征在于包括下述步骤:
 - (1) 按体积比为 15 ~ 25% 环烷酸—15 ~ 25% 醇—煤油配制有机相;
 - (2) 将上述配制好的有机相与稀土料液按体积比 2 ~ 5 : 1 加入至搅拌槽中,开启搅拌,混合均匀;
 - (3) 在搅拌条件下,向步骤(2)所得的混合液中加入碱性溶液,加入的碱摩尔总数为稀土料液中稀土元素摩尔总数的 50 ~ 100%;
 - (4) 加碱完毕后继续搅拌一段时间,然后停止搅拌,静置一段时间,溶液分离为水相和有机相,水相即为除铝后的稀土料液。
2. 根据权利要求 1 所述的一种从稀土料液中除铝的方法,其特征在于,步骤(1)中所述的醇选自辛醇或异辛醇或 C 8 ~ C10 混合醇的其中之一。
3. 根据权利要求 1 所述的一种从稀土料液中除铝的方法,其特征在于,步骤(2)中所述的稀土料液为氯化稀土料液或硫酸稀土料液。
4. 根据权利要求 1 所述的一种从稀土料液中除铝的方法,其特征在于,步骤(3)中所述的碱性溶液为氨水或氢氧化钠水溶液或碳酸钠水溶液或碳酸氢铵水溶液的其中之一。
5. 根据权利要求 1 或 4 所述的一种从稀土料液中除铝的方法,其特征在于,所述的碱性溶液摩尔浓度为 3 ~ 6mol/L。
6. 根据权利要求 1 所述的一种从稀土料液中除铝的方法,其特征在于,步骤(4)中所述的搅拌时间为 10 ~ 30 分钟,静置时间为 10 ~ 30 分钟。
7. 根据权利要求 1 所述的一种从稀土料液中除铝的方法,其特征在于,步骤(4)中所述的有机相在搅拌条件下,用酸性溶液反萃再生,加入的酸性溶液中酸的摩尔总数为稀土料液中稀土元素摩尔总数的 100 ~ 150%,得到的再生有机相循环使用,反萃液用草酸沉淀法回收其中的稀土元素。
8. 根据权利要求 7 所述的一种从稀土料液中除铝的方法,其特征在于,所述的酸性溶液为盐酸溶液或硫酸溶液的其中之一。
9. 根据权利要求 7 或 8 所述的一种从稀土料液中除铝的方法,其特征在于,所述的酸性溶液浓度为 3 ~ 5mol/L。

一种从稀土料液中除铝的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种稀土料液处理技术,更具体地说,它涉及一种从稀土料液中除铝的方法。

背景技术

[0002] 离子吸附型稀土矿中,稀土元素是以离子态吸附在粘土矿物表面。在浸取离子型稀土矿时,粘土矿物中大量铝离子随稀土进入浸出液中。在早期离子吸附型稀土矿的精矿制备时,采用草酸沉淀浸出液中的稀土,除去了包括铝在内的大量非稀土杂质。然而,近年来离子吸附型稀土矿浸出液草酸沉淀工艺已逐步被碳酸氢铵沉淀替代,虽然使精矿制备的成本大为下降,但是精矿中的铝等非稀土杂质却没有得到很好的预分离;在南方离子型稀土精矿中铝含量高达4%(质量分数),稀土精矿中铝离子含量高容易水解导致萃取剂乳化,不但给后续分离流程增加了难度,而且使负载量下降,导致处理能力下降,还影响稀土的分离提纯,其在P507—煤油—盐酸体系分离段中广泛分布,相当弥散,在Pr、Nd、Sm、Eu等元素出口均会有不同程度积累富集,尤以Nd、Sm为甚,稀土料液中铝含量高达8g/l,约占稀土重量比的3%。由于铝与稀土氢氧化物沉淀pH相近,且形成胶体,铝具有两性,因此稀土料液中铝很难与稀土进行分离。目前生产上常用的除铝方法主要有碱法、酸法、水解法、萃取法等。其中的(1)碱法:由于铝在强碱条件下生成可溶的偏铝酸盐,而稀土则生成氢氧化物,通过静置、过滤等使铝和稀土达到分离的目的,但氢氧化稀土与母液的分离是该法操作中的关键。本法适于稀土碱转化过程中分离铝与稀土,包头矿碱法制备氯化稀土步骤中即包含了这一步骤,除铝的效果一般。(2)酸法:又称草酸沉淀法,用草酸加入稀土溶液中,由于草酸铝在酸性溶液中溶解度较大,使铝留在溶液中,此法除铝效果很好,适于分离大量稀土中的少量铝,该方法一般用于最后一步料液处理,对于中间料液由于需要复杂的转换过程,工序环节多、除杂成本高、草酸盐溶解损失大、草酸废水处理困难而缺乏实际意义。(3)水解法:用碱液或碳酸氢铵调整稀土料液的pH值,使 Al^{3+} 水解而除去。由于 Al^{3+} 与 RE^{3+} 开始水解的pH值就相当接近,从而造成铝与稀土同时水解沉淀,且生成的胶状沉淀物后续处理十分困难。该方法除铝效率低,稀土损失大,因此用水解法无法有效除铝。(4)萃取法:传统的萃取法是用体积比为25%环烷酸—20%异辛醇—煤油组成有机相,先加氨水或氢氧化钠皂化,皂化值为0.35M,然后利用单级搅拌槽或多级萃取槽与pH值3.0的稀土料液搅拌混合,铝萃取约30%,但稀土萃取损失大于10%,此方法除铝效果一般,而且稀土料液的pH值必须严格控制,否则易造成体系乳化使萃取过程无法进行。

发明内容

[0003] 本发明是解决目前稀土料液除铝方法存在的不足,提供一种除铝效果好,除铝成本低,稀土回收率高,操作控制方便,工序简单,设备投资少的稀土料液除铝方法。

[0004] 本发明的技术方案是这样的:一种从稀土料液中除铝的方法,包括下述步骤:

[0005] (1)按体积比为15~25%环烷酸—15~25%醇—煤油配制有机相;

[0006] (2)将上述配制好的有机相与稀土料液按体积比 2 ~ 5 : 1 加入至搅拌槽中,开启搅拌,混合均匀;

[0007] (3)在搅拌条件下,向步骤(2)所得的混合液中加入碱性溶液,加入的碱摩尔总数为稀土料液中稀土元素摩尔总数的 50% ~ 100%;

[0008] (4)加碱完毕后继续搅拌一段时间,然后停止搅拌,静置一段时间,溶液分离为水相和有机相,水相即为除铝后的稀土料液。

[0009] 进一步的,上述的一种从稀土料液中除铝的方法中,步骤(1)中所述的醇选自辛醇或异辛醇或 C 8 ~ C10 混合醇的其中之一;步骤(2)中所述的稀土料液为氯化稀土料液或硫酸稀土料液;步骤(3)中所述的碱性溶液为氨水或氢氧化钠水溶液或碳酸钠水溶液或碳酸氢铵水溶液的其中之一,所述的碱性溶液摩尔浓度为 3 ~ 6mol/L;步骤(4)中所述的搅拌时间为 10 ~ 30 分钟,静置时间为 10 ~ 30 分钟。

[0010] 更进一步的,步骤(4)中所述的有机相在搅拌条件下,用酸性溶液反萃再生,加入的酸性溶液中酸的摩尔总数为稀土料液中稀土元素摩尔总数的 100 ~ 150%,得到的再生有机相循环使用,反萃液用草酸沉淀法回收其中的稀土元素;所述的酸性溶液为盐酸溶液或硫酸溶液的其中之一;所述的酸性溶液浓度为 3 ~ 5mol/L。

[0011] 本发明与现有技术相比,具有除铝效果好,除铝成本低,稀土回收率高,操作方便,工序简单,设备投资少,实用性强的优点。

具体实施方式

[0012] 下面结合具体实施例对本发明作进一步说明,但不构成对本发明的任何限制。

[0013] 实施例 1

[0014] 混合稀土萃取分组分离后氯化钕料液 2500L,稀土浓度 1.26mol/L, Al_2O_3 为 8232.2mg/L,经计算氯化钕料液含氧化钕为 525.63Kg。首先配制有机相,有机相组成为按体积比 25% 环烷酸—25% 混合醇—煤油,将 5000L 有机相加入到 $10M^3$ 搅拌槽中;加入 2500L 的氯化钕料液至搅拌槽中,开启搅拌,混合均匀;在搅拌条件下,加入 358L 浓度为 6mol/L 的氨水;氨水加入完毕后,继续搅拌 30 分钟后停止搅拌,静置 30 分钟分相后,放出水相,水相即为除铝后的氯化钕料液;在搅拌条件下,有机相用浓度为 5mol/L、体积为 716L 的盐酸溶液反萃再生,有机相循环使用,反萃液用草酸沉淀方法回收钕。

[0015] 除铝后得到氯化钕料液体积为 2813L,经分析检测:稀土浓度 1.05 mol/L, Al_2O_3 为 1.2mg/L,经计算氯化钕料液含氧化钕为 496.8Kg,即稀土回收率为 94.51%,铝去除率 99.98%,除铝成本不超过 700 元 / 吨(以氧化钕计)。

[0016] 实施例 2

[0017] 混合稀土萃取分组分离后氯化镨料液 1250L,稀土浓度 1.22 mol/L, Al_2O_3 为 2453mg/L,经计算氯化镨料液含氧化镨为 259.56Kg。首先配制有机相,有机相组成为按体积比 15% 环烷酸—15% 混合醇—煤油,将 5000L 有机相加入到 $10M^3$ 搅拌槽中;加入 1250L 的氯化镨料液至搅拌槽中,开启搅拌,混合均匀;在搅拌条件下,加入 280L 浓度为 3mol/L 的氢氧化钠溶液;氢氧化钠溶液加入完毕后,继续搅拌 30 分钟后停止搅拌,静置 20 分钟分相后,放出水相,水相即为除铝后的氯化镨料液;在搅拌条件下,有机相用浓度为 3mol/L、体积为 400L 的盐酸溶液反萃再生,有机相循环使用,反萃液用草酸沉淀方法回收镨。

[0018] 除铝后得到氯化镨料液体积为 1503L,经分析检测:稀土浓度 0.95mol/L, $Al_2O_3 < 0.1$ mg/L,经计算氯化镨料液含氧化镨为 243.02Kg,即稀土回收率为 93.63%,铝去除率 $> 99.996\%$,除铝成本不超过 700 元 / 吨(以氧化镨计)。

[0019] 实施例 3

[0020] 混合稀土萃取分组分离后氯化钆料液 2000L,稀土浓度 1.18mol/L, Al_2O_3 为 6723mg/L,经计算氯化钆料液含氧化钆为 411.58Kg。首先配制有机相,有机相组成为按体积比 20% 环烷酸—20% 异辛醇—煤油,将 5000L 有机相加入到 $10M^3$ 搅拌槽中;加入 2000L 的氯化钆料液至搅拌槽中,开启搅拌,混合均匀;在搅拌条件下,加入 460L 浓度为 3mol/L 的碳酸氢铵水溶液;碳酸氢铵水溶液加入完毕后,继续搅拌 20 分钟后停止搅拌,静置 20 分钟分相后,放出水相,水相即为除铝后的氯化钆料液;在搅拌条件下,有机相用浓度为 4mol/L、体积为 700L 的盐酸溶液反萃再生,有机相循环使用,反萃液用草酸沉淀方法回收钆。

[0021] 除铝后得到氯化钆料液体积为 2436L,经分析检测:稀土浓度 0.92 mol/L, Al_2O_3 为 1.1mg/L,经计算氯化钆料液含氧化钆为 390.85Kg,即稀土回收率为 94.96%,铝去除率 99.98%,除铝成本不超过 900 元 / 吨(以氧化钆计)。

[0022] 实施例 4

[0023] 混合氯化稀土料液 2000L,稀土浓度 1.52 mol/L, Al_2O_3 为 3533mg/L,经光谱分析其配分及计算,混合氯化稀土料液含混合稀土氧化物为 480.32Kg。首先配制有机相,有机相组成为按体积比 25% 环烷酸—25% 异辛醇—煤油,将 5000L 有机相加入到 $10M^3$ 搅拌槽中;加入 2000L 的混合氯化稀土料液至搅拌槽中,开启搅拌,混合均匀;在搅拌条件下,加入 380L 浓度为 6mol/L 的氨水;氨水加入完毕后,继续搅拌 25 分钟后停止搅拌,静置 25 分钟分相后,放出水相,水相即为除铝后的混合氯化稀土料液;在搅拌条件下,有机相用浓度为 5mol/L、体积为 900L 的盐酸溶液反萃再生,有机相循环使用,反萃液用草酸沉淀方法回收其中稀土。

[0024] 除铝后得到混合氯化稀土料液体积为 2351L,经分析检测:稀土浓度 1.19 mol/L, $Al_2O_3 < 0.1$ mg/L,经计算混合氯化稀土料液含混合稀土氧化物为 442.04Kg,即稀土回收率为 92.03%,铝去除率 $> 99.997\%$,除铝成本不超过 900 元 / 吨(以混合稀土氧化物计)。

[0025] 实施例 5

[0026] 混合稀土萃取分组分离后硫酸镨钆富集物料液 1500L,稀土浓度 0.28 mol/L, Al_2O_3 为 3685mg/L,光谱分析其配分为 Pr_6O_{11} 25.32%、 Nd_2O_3 74.63%,经计算硫酸镨钆富集物料液含氧化镨钆富集物为 70.85Kg。首先配制有机相,有机相组成为按体积比 18% 环烷酸—18% 异辛醇—煤油,将 5000L 有机相加入到 $10M^3$ 搅拌槽中;加入 1500L 的硫酸镨钆富集物料液至搅拌槽中,开启搅拌,混合均匀;在搅拌条件下,加入 80L 浓度为 5mol/L 的氢氧化钠溶液;氢氧化钠溶液加入完毕后,继续搅拌 15 分钟后停止搅拌,静置 15 分钟分相后,放出水相,水相即为除铝后的硫酸镨钆富集物料液;在搅拌条件下,有机相用浓度为 4mol/L、体积为 150L 的硫酸溶液反萃再生,有机相循环使用,反萃液用草酸沉淀方法回收镨钆富集物。

[0027] 除铝后得到硫酸镨钆富集物料液体积为 1562L,经分析检测:稀土浓度 0.25mol/L, $Al_2O_3 < 0.1$ mg/L,经计算硫酸镨钆富集物料液含氧化镨钆富集物为 65.88Kg,即稀土回收率为 92.98%,铝去除率 $> 99.997\%$,除铝成本不超过 700 元 / 吨(以氧化镨钆富集物计)。

[0028] 实施例 6

[0029] 混合硫酸稀土料液 1000L, 稀土浓度 0.32 mol/L, Al_2O_3 为 3826mg/L, 经光谱分析其配分及计算, 混合硫酸稀土料液含混合稀土氧化物为 101.12Kg。首先配制有机相, 有机相组成为按体积比 22% 环烷酸—22% 混合醇—煤油, 将 3000L 有机相加入到 5M³ 搅拌槽中; 加入 1000L 的混合硫酸稀土料液至搅拌槽中, 开启搅拌, 混合均匀; 在搅拌条件下, 加入 80L 浓度为 3mol/L 的碳酸钠溶液; 碳酸钠溶液加入完毕后, 继续搅拌 10 分钟后停止搅拌, 静置 10 分钟分相后, 放出水相, 水相即为除铝后的混合硫酸稀土料液; 在搅拌条件下, 有机相用浓度为 4mol/L、体积为 120L 的硫酸溶液反萃再生, 有机相循环使用, 反萃液用草酸沉淀方法回收其中稀土。

[0030] 除铝后得到混合硫酸稀土料液体积为 1062L, 经分析检测: 稀土浓度 0.28 mol/L, $Al_2O_3 < 0.1$ mg/L, 经计算混合硫酸稀土料液含混合稀土氧化物为 93.97Kg, 即稀土回收率为 92.93%, 铝去除率 > 99.997%, 除铝成本不超过 1000 元 / 吨(以混合稀土氧化物计)。

[0031] 从分析结果表明: 本发明具有除铝效果好, 除铝成本低, 稀土回收率高, 操作方便, 工序简单, 设备投资少, 实用性强的特点。