



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114250367 A

(43) 申请公布日 2022. 03. 29

(21) 申请号 202111642307.8

G22B 59/00 (2006.01)

(22) 申请日 2021.12.29

G22B 60/02 (2006.01)

G22B 21/00 (2006.01)

(71) 申请人 五矿稀土江华有限公司

地址 425500 湖南省永州市江华瑶族自治县沱江镇金牛大道

申请人 核工业北京化工冶金研究院

(72) 发明人 欧阳救荣 曾小石 唐谷修

王桂硕 张承天 刘会武

(74) 专利代理机构 北京中创云知识产权代理事

务所(普通合伙) 11837

代理人 徐辉

(51) Int. Cl.

G22B 7/04 (2006.01)

G22B 3/28 (2006.01)

G22B 3/40 (2006.01)

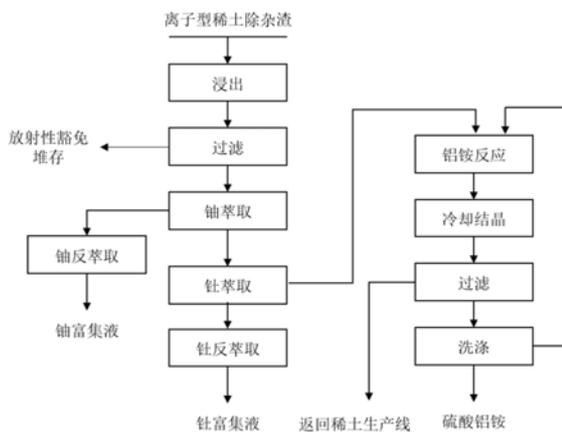
权利要求书2页 说明书9页 附图1页

(54) 发明名称

一种离子型稀土除杂渣中有价元素综合回收的方法

(57) 摘要

本发明涉及一种离子型稀土除杂渣中有价元素综合回收的方法,包括:将除杂渣采用浓硫酸浸出;浸出液进行铀萃取,得到负载铀有机相和含稀土、铝和钍的萃余液;负载铀的有机相进行反萃,得到铀富集液;含稀土、铝和钍的萃余液进行钍的萃取,得到负载钍有机相以及含稀土、铝的萃余液;负载钍有机相进行钍的反萃,得到钍富集液;对含稀土、铝的萃余液进行铵铝反应;冷却结晶,过滤得到硫酸铝铵以及含有稀土的母液,洗涤得到硫酸铝铵产品。本发明实现除杂渣有价元素全面高效提取,除杂渣中铀、稀土浸出率高于90%,钍的浸出率高于80%,铝的浸出率高于85%。本发明浸出渣量减少80%以上,并且放射性核素达标,实现了除杂渣资源化、无害化、减量化目标。



1. 一种离子型稀土除杂渣中有价元素综合回收的方法,其特征在于,包括:
将稀土除杂渣采用浓硫酸浸出,得到浸出液和浸出渣;
对所述浸出液进行铈萃取,得到负载铈有机相和含稀土、铝和钍的萃余液;
对所述负载铈有机相进行反萃,得到铈富集液;
对含稀土、铝和钍的萃余液进行钍的萃取,得到负载钍有机相以及含稀土、铝的萃余液;
对所述负载钍有机相进行钍的反萃,得到钍富集液;
对所述含稀土、铝的萃余液进行铵铝反应;
对铝铵反应后的溶液进行冷却结晶,过滤得到硫酸铝铵以及含有稀土的母液;
对所述硫酸铝铵进行洗涤,得到硫酸铝铵产品和洗涤溶液。
2. 根据权利要求1所述的离子型稀土除杂渣中有价元素综合回收的方法,其特征在于,所述对稀土除杂渣采用浓硫酸浸出的步骤包括:将离子型稀土除杂渣缓慢加入至搅拌的浓硫酸中,除杂渣全部加入后搅拌10min~30min;每100kg除杂渣干渣对应浓硫酸质量用量为30~120kg;
浸出液与除杂渣干渣的液固比为1.5~5.0L/kg,浸出液pH控制在0.8~2.5;
浸出过程利用浓硫酸稀释热和反应热,保持浸出温度60~80℃。
3. 根据权利要求2所述的离子型稀土除杂渣中有价元素综合回收的方法,其特征在于,对所述浸出液进行铈萃取,包括加入N235和TRPO协萃体系的萃取剂;所述萃取剂中N235体积比在1%~5%,TRPO体积比在1%~5%;
接触时间在2min~20min,相比O/A为1:2~1:10;温度为40℃~70℃,萃取级数为单级或多级。
4. 根据权利要求3所述的离子型稀土除杂渣中有价元素综合回收的方法,其特征在于,对所述负载铈有机相进行反萃包括:对所述负载铈的有机相采用碳酸氢铵溶液或碳酸氢铵和氨水进行反萃;碳酸氢铵溶液浓度为20g/L~300g/L,相比O/A为5:1~1:1,接触时间在5min~60min,温度为10℃~70℃,反萃级数为单级或多级;
如果反萃取相比O/A在5:1~10:1时,加入氨水调整反萃取pH值为8.5~9.5,氨水占碳酸氢铵和氨水总质量的10%~20%。
5. 根据权利要求1或2所述的离子型稀土除杂渣中有价元素综合回收的方法,其特征在于,所述对含稀土、铝和钍的萃余液进行钍的萃取包括:对含稀土、铝和钍的萃余液加入N1923体系萃取剂进行钍的萃取;
所述N1923体系萃取剂中N1923体积比在1%~3%,改良剂为TBP或仲辛醇,改良剂体积比在1%~3%,其余组成为磺化煤油;相比O/A为1:2~1:10,温度在40℃~70℃,接触时间2min~20min,萃取级数为单级或多级。
6. 根据权利要求5所述的离子型稀土除杂渣中有价元素综合回收的方法,其特征在于,对所述负载钍有机相进行钍的反萃的步骤包括:采用硝酸溶液进行钍的反萃;
所述硝酸溶液浓度在1~5mol/L,相比O/A为5:1~1:1,接触时间为5min~60min,温度为10℃~70℃,反萃级数为单级或多级。
7. 根据权利要求1或2所述的离子型稀土除杂渣中有价元素综合回收的方法,其特征在于,对所述含稀土、铝的萃余液进行铵铝反应的步骤包括:进行铵铝反应的温度为50℃~90

℃,硫酸铵用量按铵铝比1.0:1~2.0:1,硫酸铵饱和溶液的加入速率为0.5mL/min~20mL/min,铵铝反应时间为20min~240min。

8.根据权利要求1或2所述的离子型稀土除杂渣中有价元素综合回收的方法,其特征在于,对铝铵反应后的溶液进行冷却结晶的步骤包括:将温度降至结晶温度后,搅拌10min~120min,继续降温至冷却温度,冷却温度为0℃~20℃,冷却后搅拌10min~120min,结晶完成。

9.根据权利要求8所述的离子型稀土除杂渣中有价元素综合回收的方法,其特征在于,对所述含有稀土的母液进行回收稀土或返回稀土生产线。

10.根据权利要求1或2所述的离子型稀土除杂渣中有价元素综合回收的方法,其特征在于,对所述硫酸铝铵进行洗涤,水温度为0℃~20℃,与冷却结晶温度一致,水与所述硫酸铝铵粗产品夹杂游离水的体积比为1:1~3:1;

进一步地,洗涤后得到的洗涤溶液,返回配制硫酸铵饱和溶液。

进一步地,浸出渣表土堆存。

一种离子型稀土除杂渣中有价元素综合回收的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及湿法冶金技术领域,尤其涉及一种离子型稀土除杂渣中有价元素综合回收的方法。

背景技术

[0002] 离子型稀土矿是稀土在花岗岩和火山岩等风化壳中以离子形式赋存,稀土配分以中、重型稀土为主,主要集中在湘、赣、粤等地,具有分布广、易开采的特点,是我国特有的稀土矿产资源。目前工业上运营的离子型稀土矿提取工艺流程的主要步骤包括:1)原地浸出;2)浸出母液除杂;3)从除杂液中提取稀土等步骤。在浸出母液净化除杂过程中,通过向浸出液中加入碳酸氢铵或氨水调节pH值,使 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 等杂质离子先形成氢氧化物沉淀,同时浸出母液中的微量铀、钍等放射性元素以及部分稀土也会随着沉淀吸附富集,由此形成含放射性的除杂渣,其主要成分为 Al_2O_3 、 SO_3 、 SiO_2 、 REO 、 Fe_2O_3 及微量铀和钍等。目前各稀土生产企业对该渣的处理方式是堆置在暂存渣库中,部分稀土生产企业渣库已接近饱和,面临巨大的安全隐患和生产压力。

[0003] 国内对离子型稀土除杂渣处理和综合回收方法进行了研究,主要是针对除杂渣中的稀土和铝进行了回收,而对放射性元素(如铀和钍)研究较少,也未涉及该废物的处置方案。

[0004] 现有的的收方法存在以下缺陷:

[0005] (1) 现有技术都是针对除杂渣中一种和二种元素进行回收,并且未涉及铀的回收,除杂渣的综合利用率低;

[0006] (2) 对除杂渣的浸出条件研究不透,大多是采用稀酸溶液,液固比大,浸出pH控制在3~5之间,虽能实现钍和稀土有较高的浸出率,但铝、铀等浸出率低,且得到的浸出液浓度低,不利于后续回收;

[0007] (3) 现有技术未考虑除杂渣回收有用元素后废物解控问题,即除杂渣浸出后尾渣的无害化;

[0008] (4) 针对除杂渣浸出液的处理,归结于沉淀法和萃取法,沉淀法用于回收铝,不可避免由于氢氧化铝的吸附带入铀和钍等,无法解决产品中的放射性问题,通过萃取方法回收钍和稀土,未考虑溶液中放射性元素铀的回收,对回收钍和稀土后的废水处理及去向未解决。

发明内容

[0009] 针对现有技术存在的问题,本发明提供一种离子型稀土除杂渣中有价元素综合回收的方法,实现除杂渣中稀土、铝、铀、钍的综合回收,最大化减少残渣剩余量并使其放射性达标,实现除杂渣减量化、无害化、资源化。

[0010] 为达到上述目的,本发明提供了一种离子型稀土除杂渣中有价元素综合回收的方法,包括:

- [0011] 将稀土除杂渣采用浓硫酸浸出,得到浸出液和浸出渣;
- [0012] 对所述浸出液进行铈萃取,得到负载铈有机相和含稀土、铝和钍的萃余液;
- [0013] 对所述负载铈有机相进行反萃,得到铈富集液;
- [0014] 对含稀土、铝和钍的萃余液进行钍的萃取,得到负载钍有机相以及含稀土、铝的萃余液;
- [0015] 对所述负载钍有机相进行钍的反萃,得到钍富集液;
- [0016] 对所述含稀土、铝的萃余液进行铵铝反应;
- [0017] 对铝铵反应后的溶液进行冷却结晶,过滤得到硫酸铝铵以及含有稀土的母液;
- [0018] 对所述硫酸铝铵进行洗涤,得到硫酸铝铵产品和洗涤溶液。
- [0019] 进一步地,所述对稀土除杂渣采用浓硫酸浸出的步骤包括:将离子型稀土除杂渣缓慢加入至搅拌的浓硫酸中,除杂渣全部加入后搅拌10min~30min;每100kg除杂渣干渣对应浓硫酸质量用量为30~120kg;
- [0020] 浸出液与除杂渣干渣的液固比为1.5~5.0L/kg,浸出液pH控制在0.8~2.5;
- [0021] 浸出过程利用浓硫酸稀释热和反应热,保持浸出温度60~80℃。
- [0022] 进一步地,对所述浸出液进行铈萃取,包括加入N235和TRPO协萃体系的萃取剂;所述萃取剂中N235体积比在1%~5%,TRPO体积比在1%~5%;
- [0023] 接触时间在2min~20min,相比O/A为1:2~1:10;温度为40℃~70℃,萃取级数为单级或多级。
- [0024] 进一步地,对所述负载铈有机相进行反萃包括:对所述负载铈的有机相采用碳酸氢铵溶液或碳酸氢铵和氨水进行反萃;碳酸氢铵溶液浓度为20g/L~300g/L,相比O/A为5:1~1:1,接触时间在5min~60min,温度为10℃~70℃,反萃级数为单级或多级;
- [0025] 如果反萃取相比O/A在5:1~10:1时,加入氨水调整反萃取pH值为8.5~9.5,氨水占碳酸氢铵和氨水总质量的10%~20%。
- [0026] 进一步地,所述对含稀土、铝和钍的萃余液进行钍的萃取包括:对含稀土、铝和钍的萃余液加入N1923体系萃取剂进行钍的萃取;
- [0027] 所述N1923体系萃取剂中N1923体积比在1%~3%,改良剂为TBP或仲辛醇,改良剂体积比在1%~3%,其余组成为磺化煤油;相比O/A为1:2~1:10,温度在40℃~70℃,接触时间2min~20min,萃取级数为单级或多级。
- [0028] 进一步地,对所述负载钍有机相进行钍的反萃的步骤包括:采用硝酸溶液进行钍的反萃;
- [0029] 所述硝酸溶液浓度在1~5mol/L,相比O/A为5:1~1:1,接触时间为5min~60min,温度为10℃~70℃,反萃级数为单级或多级。
- [0030] 进一步地,对所述含稀土、铝的萃余液进行铵铝反应的步骤包括:进行铵铝反应的温度为50℃~90℃,硫酸铵用量按铵铝比1.0:1~2.0:1,硫酸铵饱和溶液的加入速率为0.5mL/min~20mL/min,铵铝反应时间为20min~240min。
- [0031] 进一步地,对铝铵反应后的溶液进行冷却结晶的步骤包括:将温度降至结晶温度后,搅拌10min~120min,继续降温至冷却温度,冷却温度为0℃~20℃,冷却后搅拌10min~120min,结晶完成。
- [0032] 进一步地,对所述含有稀土的母液进行回收稀土或返回稀土生产线。

[0033] 进一步地,对所述硫酸铝铵进行洗涤,水温度为 $0^{\circ}\text{C}\sim 20^{\circ}\text{C}$,与冷却结晶温度一致,水与所述硫酸铝铵粗产品夹杂游离水的体积比为 $1:1\sim 3:1$;

[0034] 进一步地,洗涤后得到的洗涤溶液,返回配制硫酸铵饱和溶液。

[0035] 进一步地,浸出渣表土堆存。

[0036] 本发明的上述技术方案具有如下有益的技术效果:

[0037] (1) 本发明实现除杂渣有价元素全面高效提取,除杂渣中铀、稀土浸出率高于 90% ,钍的浸出率高于 80% ,铝的浸出率高于 85% ;

[0038] (2) 本发明除杂渣浸出渣量明显减少,浸出渣量减少 80% 以上,并且浸出渣放射性核素达标,实现了除杂渣资源化、无害化、减量化目标;

[0039] (3) 本发明通过N235+TRPO协同萃取回收铀、N1923体系萃取回收钍、硫酸铵溶液铵铝反应冷却结晶生产硫酸铝铵、结晶母液返回稀土生产线,实现除杂渣中有价元素全面回收。

[0040] (4) 本发明中所用药剂均为现有离子型稀土矿生产药剂(硫酸铵、碳酸氢铵等),并且稀土返回现有生产线回收,避免了重新建设新的稀土回收设施,节省了投资。

[0041] (5) 浸出过程,将除杂渣逐量加入搅拌的浓硫酸中,高浓酸充分溶解除杂渣,利用浓硫酸溶解热保持浸出过程温度,同时加快了反应速率,具有浸出时间短,有价元素浸出率高、渣产率低等优点。

[0042] (6) 本发明采用硫酸、硫酸铵、氨水等试剂,与离子型稀土矿生产原材料相同,溶液直接返回稀土除杂工序,经除杂后沉淀回收碳酸稀土。避免引入其他有害离子对离子型稀土生产主工艺产生不利影响。

附图说明

[0043] 图1是一个实施例中离子型稀土除杂渣中有价元素综合回收流程图。

具体实施方式

[0044] 为使本发明的目的、技术方案和优点更加清楚明了,下面结合具体实施方式并参照附图,对本发明进一步详细说明。应该理解,这些描述只是示例性的,而并非要限制本发明的范围。此外,在以下说明中,省略了对公知结构和技术的描述,以避免不必要地混淆本发明的概念。

[0045] 为了解决现有技术不足与空白,本发明提供一种流程简单,能够有效的从离子型稀土除杂渣中实现有价元素的提取和回收的方法,提供的技术方案如下:

[0046] 离子型稀土除杂渣为典型的南方离子型稀土矿,生产中净化除杂步骤中产生的除杂渣,除杂渣含水率在 $60\%\sim 85\%$,除杂渣中U含量在 $0.005\%\sim 0.02\%$, ThO_2 含量在 $0.005\%\sim 0.05\%$,REO含量在 $0.5\%\sim 10\%$, Al_2O_3 含量在 $30\%\sim 50\%$ 。有价元素综合回收,包含以下步骤:

[0047] 步骤1:先将总浓硫酸用量的 $10\sim 30\%$ 的浓硫酸加入反应容器,之后同时加入离子型稀土除杂渣和剩余 $70\%\sim 90\%$ 的浓硫酸。通过调节除杂渣和浓硫酸加入速度,控制反应开始阶段温度 $70\sim 90^{\circ}\text{C}$,反应终点温度可控制在 $40\sim 60^{\circ}\text{C}$ 。除杂渣全部加入后搅拌 $10\text{min}\sim 30\text{min}$,过滤得到稀土、铝、铀和钍的浸出液和浸出渣。

[0048] 进一步地,浸出过程,硫酸质量用量为30wt%~120wt%之间,以除杂渣干渣计。根据除杂渣含水率,先核算除杂渣固液比,如果含水率小于75%,则浸出过程补加清水调整浸出液固比至3(控制浸出温度的需要)。液固比同时和酸用量也有关系:酸用量大时保持液固比大于3,防止硫酸铝过饱和和结晶的需要。浓硫酸质量分数>92%。浸出过程,浸出剂溶液与除杂渣干渣的液固比为1.5~5.0L/kg之间。浸出液pH控制在0.8~2.5之间。

[0049] 将除杂渣逐量加入至搅拌的浓硫酸中,强化了浸出过程,同时可避免额外引入工艺水,浸出时间可缩短至10min~30min,在高酸条件下充分溶解稀土渣,有价元素浸出溶率高,渣产率小并且放射性达标,浸出渣产率为除杂渣的5%~20%,浸出渣中U和Th品位低于0.004%;浸出过程控制液固比,使U、Th、REO、Al等有价元素浓度高,有利于分离回收。浸出液中U浓度100~200mg/L、稀土浓度4.0g/L~5.0g/L、Th浓度50mg/L~150mg/L、Al浓度20g/L~40g/L、硫酸根浓度100~200g/L、pH为0.8~2.5。

[0050] 浸出过程利用浓硫酸稀释热和反应热,无需加热。通过调整除杂渣加料速度和浓硫酸加料速度、补充少量水等达到理想的反应温度。

[0051] 步骤2:浸出液加入N235+TRPO协萃体系的萃取剂进行铀的萃取,得到负载铀有机相和含稀土、铝和钍萃余液。

[0052] 采用N235+TRPO协同萃取铀,萃取剂中N235体积比为1%~5%,协萃剂为TRPO,协萃剂体积比在1%~5%,其余组成为磺化煤油、TBP、仲辛醇相比O/A在1:2~1:10,温度在40℃~70℃,接触时间在2min~20min,萃取过程采用加温措施,保持萃取溶液和有机相温度在40℃~70℃,萃取级数为单级或多级。

[0053] U萃取率达到95.0%~99.5%,萃余液中U含量低于2.0mg/L,U在有机相中得到富集。

[0054] 步骤3:负载铀的有机相采用碳酸氢铵溶液进行反萃,得到铀富集液。

[0055] 反萃过程,萃取剂采用碳酸氢铵,或碳酸氢铵+氨水;碳酸氢铵溶液浓度为20g/L~300g/L,反萃相比O/A在5:1~1:1,接触时间在5min~60min,温度在10℃~70℃,反萃级数为单级或多级。氨水的加入主要用于调整反萃液pH:如果反萃取相比O/A在5:1~10:1时,反萃液pH较低,不利于铀的萃取,需加入氨水调整反萃取pH8.5~9.5,其它条件同单独采用碳酸氢铵。氨水占碳酸氢铵和氨水总质量的10%~20%。

[0056] 采用碳酸氢铵或碳酸氢铵加氨水溶液进行反萃,未引进其它离子,便于后续萃余液回收利用。

[0057] 步骤4:萃取铀后溶液加入N1923体系萃取剂进行钍的萃取,得到负载钍有机相以及含稀土、铝的萃余液,萃余液可进一步回收铝和稀土。

[0058] N1923体系萃取剂中N1923体积比在1%~3%,改良剂为TBP或仲辛醇,改良剂体积比在1%~3%,其余组成为磺化煤油,相比O/A在1:2~1:10,温度在40℃~70℃,接触时间2min~20min,萃取级数为单级或多级。

[0059] 萃原液中Th浓度50~150mg/L、硫酸根浓度100~200g/L、pH为1.5~2.0,相比O/A在1:2~1:10,温度在40℃~70℃,接触时间在2min~20min,Th萃取率达到80.0%~95%,萃余液中Th含量低于2.0mg/L,Th在有机相中得到富集。

[0060] 步骤5:负载钍的有机相采用硝酸溶液进行钍的反萃,得到钍富集液。

[0061] 钍的反萃过程,钍反萃取剂采用硝酸溶液,硝酸溶液浓度在1~5mol/L,相比O/A在

5:1~1:1,接触时间在5min~60min,温度在10℃~70℃,反萃级数为单级或多级。

[0062] 步骤6:萃余液加热至一定温度后,按一定速率加入一定量的硫酸铵饱和溶液,搅拌一定时间进行铵铝反应。

[0063] 含铵试剂采用硫酸铵饱和溶液。将萃余液加热至50℃~90℃,硫酸铵用量按铵铝比1.0:1~2.0:1,硫酸铵饱和溶液的加入速率为0.5mL/min~20mL/min。搅拌一段时间进行铵铝反应,在50℃~90℃下,按60r/min~500r/min搅拌反应20min~240min。

[0064] 步骤7:将铵铝反应后的料液降温至析出硫酸铝铵晶体温度,至出晶温度后保温搅拌一段时间,然后继续降温冷却至一定温度搅拌一段时间,冷却结晶后过滤,得到硫酸铝铵粗产品及含有稀土的结晶母液,结晶母液可回收稀土或返回稀土生产线。

[0065] 采用冷却结晶的方法控制硫酸铝铵产品的析出,铝铵反应后溶液按5℃/min~30℃/min降至出晶温度搅拌10min~120min,继续冷却至0℃~20℃,搅拌10min~120min。

[0066] 步骤8:硫酸铝铵粗产品用一定量的冷水洗涤,得到硫酸铝铵产品,洗涤水返回配制硫酸铵饱和溶液。

[0067] 冷水洗涤除杂,洗涤水温度为0℃~20℃,与冷却结晶温度一致,洗涤比为1:1~3:1,以硫酸铝铵粗产品夹杂的游离水计。最终得到的硫酸铝铵产品中硫酸铝铵含量(以干基计)≥96.5%,铝回收率高于75%。

[0068] 本发明中取得的技术效果至少包括:在浸出步骤中,铀的浸出率达到95%~99.5%,浸出渣中铀的品位在0.001%~0.004%,钍的浸出率达到75%~95%,浸出渣中钍的品位为0.001%~0.007%,铝的浸出率在85%~99%,稀土浸出率在85%~99%,除杂渣中稀土、铝、铀和钍得到有效的提取。在N235+TRPO体系萃铀和N1923体系萃钍过程中,铀和钍得到有效的分离富集,铀的萃取率为95%~99.5%,钍的萃取率为85%~98%,萃余液中的铝85%~98%转化为硫酸铝铵结晶析出,经过洗涤得到纯度为96.5%~99%的硫酸铝铵产品。按上述方案,铀的回收率为75%~95%,钍的回收率为75%~95%,铝的回收率为75%~95%,稀土可返回生产线,稀土损失率在0.01%~3.0%之间。

[0069] 实施例1

[0070] 除杂渣含水率在60%~85%,除杂渣中U含量在0.005%~0.02%,ThO₂含量在0.005%~0.05%,REO含量在0.5%~10%,Al₂O₃含量在30%~50%。

[0071] 采用浓度为98%浓硫酸浸出,浓硫酸用量为30wt%,浸出剂溶液与除杂渣干渣的液固比为1.8,pH控制在1.2,浸出时间10min。

[0072] 浸出液加入萃取剂,萃取剂中N235体积比为3%,TRPO体积比为3%,其余组成为磺化煤油。相比O/A在1:4,温度在60℃,接触时间在10min,萃取级数为单级。负载铀反萃过程,萃取剂采用碳酸氢铵溶液,浓度为50g/L,反萃相比O/A在3:1,接触时间在20min,温度在60℃,反萃级数为单级。

[0073] N1923体系萃取剂中N1923体积比在2%,改良剂为TBP,体积比,2%,其余组成为磺化煤油,相比O/A在1:4,温度在60℃,接触时间10min,萃取级数为单级。钍反萃萃取剂采用硝酸溶液,硝酸溶液浓度在2mol/L,相比O/A在3:1,接触时间在15min,温度在60℃,反萃级数为单级。

[0074] 将萃余液加热至60℃进行铵铝反应,硫酸铵用量按铵铝比1.0:1,硫酸铵饱和溶液的加入速率为2mL/min。在60℃下,按100r/min搅拌反应100min。

[0075] 铝铵反应后溶液按10℃/min降至结晶温度搅拌30min,继续冷却至5℃,搅拌30min。冷水洗涤除杂,洗涤水温度为5℃,与冷却结晶温度一致,洗涤比为1:1,以硫酸铝铵粗产品夹杂的游离水计。

[0076] 铈的回收率为85%,钪的回收率为82%,铝的回收率为88%,稀土可返回生产线,稀土损失率为0.05%。

[0077] 实施例2

[0078] 除杂渣含水率在60%~85%,除杂渣中U含量在0.005%~0.02%,ThO₂含量在0.005%~0.05%,REO含量在0.5%~10%,Al₂O₃含量在30%~50%。

[0079] 采用浓度为98%浓硫酸浸出,浓硫酸用量为50wt%,浸出剂溶液与除杂渣干渣的液固比为3.0,pH控制在1.2,浸出时间10min。

[0080] 浸出液加入萃取剂,萃取剂中N235体积比为5%,TRPO体积比为3%,其余组成为磺化煤油。相比O/A在1:4,温度在60℃,接触时间在5min,萃取级数为单级。负载铈反萃过程,萃取剂采用碳酸氢铵溶液,浓度为100g/L,反萃相比O/A在3:1,接触时间在10min,温度在60℃,反萃级数为单级。

[0081] N1923体系萃取剂中N1923体积比在2%,改良剂为TBP,体积比,2%,其余组成为磺化煤油,相比O/A在1:4,温度在40℃,接触时间5min,萃取级数为单级。钪反萃萃取剂采用硝酸溶液,硝酸溶液浓度在2mol/L,相比O/A在3:1,接触时间在15min,温度在60℃,反萃级数为单级。

[0082] 将萃余液加热至60℃进行铵铝反应,硫酸铵用量按铵铝比1.3:1,硫酸铵饱和溶液的加入速率为2mL/min。在60℃下,按100r/min搅拌反应150min。

[0083] 铝铵反应后溶液按10℃/min降至结晶温度搅拌30min,继续冷却至10℃,搅拌30min。冷水洗涤除杂,洗涤水温度为10℃,与冷却结晶温度一致,洗涤比为1.5:1,以硫酸铝铵粗产品夹杂的游离水计。

[0084] 铈的回收率为88%,钪的回收率为85%,铝的回收率为90%,稀土可返回生产线,稀土损失率为0.09%。

[0085] 实施例3

[0086] 除杂渣含水率在60%~85%,除杂渣中U含量在0.005%~0.02%,ThO₂含量在0.005%~0.05%,REO含量在0.5%~10%,Al₂O₃含量在30%~50%。

[0087] 采用浓度为98%浓硫酸浸出,浓硫酸用量为80wt%,浸出剂溶液与除杂渣干渣的液固比为3.0,pH控制在1.0,浸出时间15min。

[0088] 浸出液加入萃取剂,萃取剂中N235体积比为5%,TRPO体积比为5%,其余组成为磺化煤油与TBP。相比O/A在1:6,温度在70℃,接触时间在3min,萃取级数为单级。负载铈反萃过程,萃取剂采用碳酸氢铵溶液,浓度为150g/L,反萃相比O/A在3:1,接触时间在10min,温度在60℃,反萃级数为单级。

[0089] N1923体系萃取剂中N1923体积比在1%,改良剂为TBP,体积比,1%,其余组成为磺化煤油,相比O/A在1:4,温度在60℃,接触时间10min,萃取级数为单级。钪反萃萃取剂采用硝酸溶液,硝酸溶液浓度在3mol/L,相比O/A在3:1,接触时间在30min,温度在60℃,反萃级数为单级。

[0090] 将萃余液加热至60℃进行铵铝反应,硫酸铵用量按铵铝比1.3:1,硫酸铵饱和溶液

的加入速率为5mL/min。在60℃下,按100r/min搅拌反应180min。

[0091] 铝铵反应后溶液按10℃/min降至结晶温度搅拌60min,继续冷却至5℃,搅拌30min。冷水洗涤除杂,洗涤水温度为5℃,与冷却结晶温度一致,洗涤比为2.0:1,以硫酸铝铵粗产品夹杂的游离水计。

[0092] 铈的回收率为90%,钪的回收率为86%,铝的回收率为91%,稀土可返回生产线,稀土损失率为0.06%。

[0093] 实施例4

[0094] 除杂渣含水率在60%~85%,除杂渣中U含量在0.005%~0.02%,ThO₂含量在0.005%~0.05%,REO含量在0.5%~10%,Al₂O₃含量在30%~50%。

[0095] 采用浓度为98%浓硫酸浸出,浓硫酸用量为80wt%浸出剂溶液与除杂渣干渣的液固比为5.0,pH控制在2.5,浸出时间15min。

[0096] 浸出液加入萃取剂,萃取剂中N235体积比为1%,TRPO体积比为1%,其余组成为磺化煤油。相比O/A在1:2,温度在70℃,接触时间在20min,萃取级数为单级。负载铈反萃过程,萃取剂采用碳酸氢铵溶液,浓度为20g/L,反萃相比O/A在5:1,接触时间在60min,温度在60℃,加入20%的氨水调整反萃pH8.5~9.5,反萃级数为单级。氨水的浓度为28%。

[0097] N1923体系萃取剂中N1923体积比在2%,改良剂为TBP,体积比,2%,其余组成为磺化煤油,相比O/A在1:10,温度在70℃,接触时间20min,萃取级数为单级。钪反萃萃取剂采用硝酸溶液,硝酸溶液浓度在5mol/L,相比O/A在5:1,接触时间在60min,温度在60℃,反萃级数为单级。

[0098] 将萃余液加热至50℃进行铵铝反应,硫酸铵用量按铵铝比1.0:1,硫酸铵饱和溶液的加入速率为20mL/min。在60℃下,按500r/min搅拌反应20min。

[0099] 铝铵反应后溶液按30℃/min降至结晶温度搅拌10min,继续冷却至20℃,搅拌30min。冷水洗涤除杂,洗涤水温度为20℃,与冷却结晶温度一致,洗涤比为3.0:1,以硫酸铝铵粗产品夹杂的游离水计。

[0100] 铈的回收率为83%,钪的回收率为80%,铝的回收率为85%,稀土可返回生产线,稀土损失率为0.1%。

[0101] 实施例5

[0102] 除杂渣含水率在60%~85%,除杂渣中U含量在0.005%~0.02%,ThO₂含量在0.005%~0.05%,REO含量在0.5%~10%,Al₂O₃含量在30%~50%。

[0103] 采用浓度为98%浓硫酸浸出,浓硫酸用量为120wt%浸出剂溶液与除杂渣干渣的液固比为3.0,pH控制在0.8,浸出时间10min。

[0104] 浸出液加入萃取剂,萃取剂中N235体积比为5%,TRPO体积比为5%,其余组成为磺化煤油与仲辛醇。相比O/A在1:5,温度在40℃,接触时间在5min,萃取级数为三级。负载铈反萃过程,萃取剂采用碳酸氢铵溶液,浓度为200g/L,反萃相比O/A在4:1,接触时间在10min,温度在40℃,反萃级数为三级。

[0105] N1923体系萃取剂中N1923体积比在3%,改良剂为TBP,体积比,3%,其余组成为磺化煤油,相比O/A在1:5,温度在40℃,接触时间10min,萃取级数为三级。钪反萃萃取剂采用硝酸溶液,硝酸溶液浓度在3mol/L,相比O/A在3:1,接触时间在20min,温度在60℃,反萃级数为三级。

[0106] 将萃余液加热至90℃进行铵铝反应,硫酸铵用量按铵铝比2.0:1,硫酸铵饱和溶液的加入速率为0.5mL/min。在90℃下,按150r/min搅拌反应240min。

[0107] 铝铵反应后溶液按5℃/min降至出晶温度搅拌120min,继续冷却至0℃,搅拌120min。冷水洗涤除杂,洗涤水温度为0℃,与冷却结晶温度一致,洗涤比为3.0:1,以硫酸铝铵粗产品夹杂的游离水计。

[0108] 铀的回收率为90%,钍的回收率为88%,铝的回收率为90%,稀土可返回生产线,稀土损失率为0.05%。

[0109] 实施例6

[0110] 除杂渣含水率在60%~85%,除杂渣中U含量在0.005%~0.02%,ThO₂含量在0.005%~0.05%,REO含量在0.5%~10%,Al₂O₃含量在30%~50%。

[0111] 采用浓度为98%浓硫酸浸出,浓硫酸用量为80wt%浸出剂溶液与除杂渣干渣的液固比为3.0,pH控制在1.5,浸出时间20min。

[0112] 浸出液加入萃取剂,萃取剂中N235体积比为5%,TRPO体积比为3%,其余组成为磺化煤油。相比O/A在1:4,温度在40℃,接触时间在5min,萃取级数为三级。负载铀反萃过程,萃取剂采用碳酸氢铵溶液,浓度为250g/L,反萃相比O/A在4:1,接触时间在10min,温度在40℃,反萃级数为三级。

[0113] N1923体系萃取剂中N1923体积比在3%,改良剂为TBP,体积比1%,其余组成为磺化煤油,相比O/A在1:4,温度在40℃,接触时间5min,萃取级数为三级。钍反萃萃取剂采用硝酸溶液,硝酸溶液浓度在3mol/L,相比O/A在4:1,接触时间在10min,温度在60℃,反萃级数为三级。

[0114] 将萃余液加热至60℃进行铵铝反应,硫酸铵用量按铵铝比1.5:1,硫酸铵饱和溶液的加入速率为5mL/min。在60℃下,按100r/min搅拌反应120min。

[0115] 铝铵反应后溶液按3℃/min降至出晶温度搅拌30min,继续冷却至5℃,搅拌90min。冷水洗涤除杂,洗涤水温度为5℃,与冷却结晶温度一致,洗涤比为2.0:1,以硫酸铝铵粗产品夹杂的游离水计。

[0116] 铀的回收率为88%,钍的回收率为85%,铝的回收率为89%,稀土可返回生产线,稀土损失率为0.07%。

[0117] 综上所述,本发明涉及一种离子型稀土除杂渣中有价元素综合回收的方法,包括:将除杂渣采用浓硫酸浸出;浸出液进行铀萃取,得到负载铀有机相和含稀土、铝和钍的萃余液;负载铀的有机相进行反萃,得到铀富集液;含稀土、铝和钍的萃余液进行钍的萃取,得到负载钍有机相以及含稀土、铝的萃余液;负载钍有机相进行钍的反萃,得到钍富集液;对含稀土、铝的萃余液进行铵铝反应;冷却结晶,过滤得到硫酸铝铵以及含有稀土的母液,洗涤得到硫酸铝铵产品。本发明实现除杂渣有价元素全面高效提取,除杂渣中铀、稀土浸出率高于90%,钍的浸出率高于80%,铝的浸出率高于85%。本发明浸出渣量减少80%以上,并且放射性核素达标,实现了除杂渣资源化、无害化、减量化目标。

[0118] 应当理解的是,本发明的上述具体实施方式仅仅用于示例性说明或解释本发明的原理,而不构成对本发明的限制。因此,在不偏离本发明的精神和范围的情况下所做的任何修改、等同替换、改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。此外,本发明所附权利要求旨在涵盖落入所附权利要求范围和边界、或者这种范围和边界的等同形式内的全部变化和修

改例。

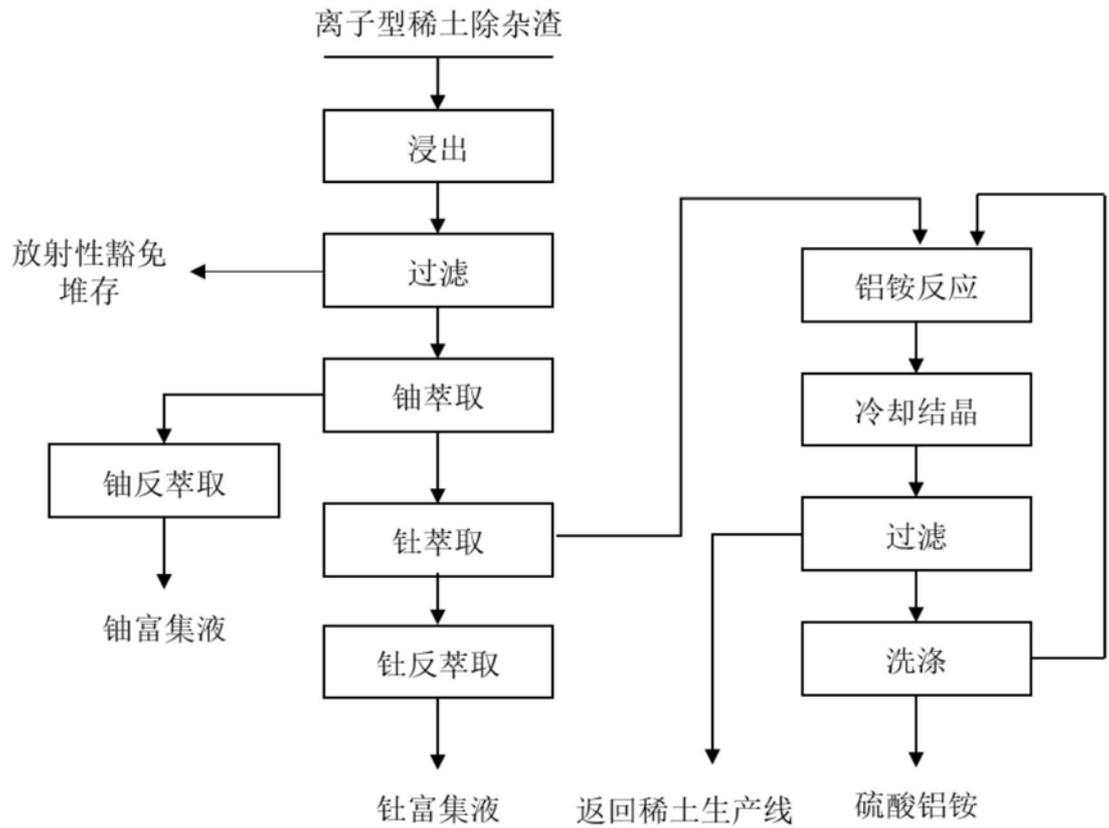


图1