



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114262798 A

(43) 申请公布日 2022. 04. 01

(21) 申请号 202111613175.6

C01F 17/17 (2020.01)

(22) 申请日 2021.12.27

(71) 申请人 河南荣佳钨钒科技有限公司

地址 454000 河南省焦作市西部工业集聚区佰利联园区内

(72) 发明人 彭业云 李润民 程长鑫 雷裕敏 尚天微 石小平

(74) 专利代理机构 焦作市科彤知识产权代理事务所(普通合伙) 41133

代理人 杨明环

(51) Int. Cl.

G22B 7/04 (2006.01)

G22B 60/02 (2006.01)

G22B 3/40 (2006.01)

C01F 17/206 (2020.01)

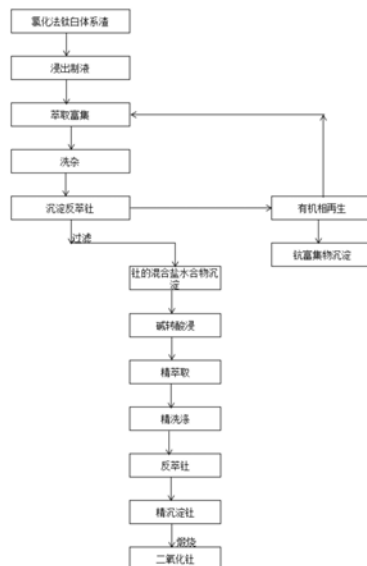
权利要求书2页 说明书7页 附图1页

(54) 发明名称

一种从氯化法钛白体系渣中回收二氧化钽的方法

(57) 摘要

本发明涉及湿法冶金技术领域,公开了一种从氯化法钛白体系渣中回收二氧化钽的方法,包括浸出制液、萃取富集、洗杂、沉淀反萃钽、有机相再生、碱转酸浸、精萃取、精洗涤、反萃钽、精沉淀钽、煅烧。本发明能够将氯化法钛白体系渣中的钽元素进行收集,并制备成二氧化钽,不仅回收利用了钽元素,还避免钽元素排放污染环境。



1. 一种从氯化法钛白体系渣中回收二氧化钛的方法,其特征在于,包括以下步骤:

S1浸出制液:向氯化法钛白体系渣中加入浸出液后造浆,搅拌浸出得到浆液,向浆液中加入添加剂过滤得到第一萃取料液;

S2萃取富集:向第一萃取料液中加入第一复合萃取剂,第一复合萃取剂与萃取料液采用多级逆流萃取的方式萃取富集钪元素与钛元素;得到第一含钛有机相;

S3洗杂:将步骤S2获得的第一含钛有机相与第一洗涤剂使用多级逆流的方式进行洗涤,得到洗涤后第一含钛有机相;

S4沉淀反萃钛:将步骤S3获得的洗涤后第一含钛有机相与第一反钛剂使用多级逆流的方式进行钛的沉淀反萃,分相后得到第一反钛后有机相与水相;水相过滤洗涤后得到钛的混合盐水合物沉淀;

S5有机相再生:将步骤S4获得的第一反钛后有机相进行碱再生,碱再生使未被酸洗下的杂质,全部以氢氧化物的形式沉淀反萃,得到钪富集物沉淀与碱再生后有机相;碱再生后有机相使用无机酸进行酸化处理,得到的酸化后有机相返回萃取富集步骤中使用;

S6碱转酸浸:将步骤S4获得钛的混合盐水合物沉淀经碱溶液加热转化成 $\text{Th}(\text{OH})_4$ 沉淀,并多次洗涤至 $\text{pH}7\sim 9$;再使用硝酸溶解过滤,得到精萃钛料液;

S7精萃取:将步骤S5获得的精萃钛料液与第二复合萃取剂采用多级逆流萃取的方式萃取提纯钛元素,得到第二含钛有机相;

S8精洗涤:将步骤S7获得的第二含钛有机相与第二洗涤剂采用多级逆流洗涤的方式进行洗涤,得到精洗涤后有机相;

S9反萃钛:将步骤S8的精洗涤后有机相与第二反钛剂,采用多级逆流反萃的方式进行钛的反萃取,获得精钛反萃液;

S10精沉淀钛:向步骤S9获得的精钛反萃液中加入沉钛剂,经加热搅拌、尘化、多次过滤洗涤得到钛沉淀;

S11煅烧:将步骤S10获得的钛沉淀经高温煅烧,得到二氧化钛。

2. 根据权利要求1所述的一种从氯化法钛白体系渣中回收二氧化钛的方法,其特征在于:所述步骤S1中,氯化法钛白体系渣为熔盐氯化法钛白废渣或沸腾氯化法钛白废渣;

造浆固液比为 $1:1\sim 5$,浸出液为 $0.01\sim 1\text{mol/L}$ 的盐酸溶液;所述添加剂为抗坏血酸、水合肼、亚硫酸钠、硫代硫酸钠中的至少一种;添加剂的使用量为浆液质量的 $0.05\sim 2\%$ 。

3. 根据权利要求1所述的一种从氯化法钛白体系渣中回收二氧化钛的方法,其特征在于:所述步骤S2中,萃取富集过程使用流比 $O/A=1:10\sim 35$,萃取级数为 $3\sim 5$ 级;

第一复合萃取剂包括以下体积百分比的各组分:第一萃取剂 $10\sim 30\%$ 、第一改性剂 $3\sim 10\%$ 、余量为溶剂油;

第一萃取剂为p204、p507中的至少一种,第一改性剂为TBP、仲辛醇、异辛醇中的至少一种。

4. 根据权利要求1所述的一种从氯化法钛白体系渣中回收二氧化钛的方法,其特征在于:所述步骤S3中,洗杂过程中使用的流比 $O/A=30\sim 1:1$,接比 $O/A=2\sim 1:1$,水相回流,洗涤级数 $6\sim 25$ 级;第一洗涤剂成分为 $3\sim 7\text{mol/L}$ 的盐酸溶液。

5. 根据权利要求1所述的一种从氯化法钛白体系渣中回收二氧化钛的方法,其特征在于:所述步骤S4中,钛的沉淀反萃的过程中使用流比 $O/A=25\sim 1:1$,接比 $O/A=1:1$,水相回

流,有机相回流;

反萃温度25~70℃,逆流反萃级数6~12级,级混合时间2~10min,级澄清时间30~90min;

所述第一反钽剂为含氟离子的硫酸溶液;3~7mol/L硫酸溶液中,含有0.1~2g/L的氟离子。

6.根据权利要求1所述的一种从氯化法钛白体系渣中回收二氧化钽的方法,其特征在于:所述步骤S5有机相再生中,碱再生过程中使用的为2~7mol/L的氢氧化钠溶液,温度30~80℃,碱再生相比O/A=1:1~5;

酸化处理使用2~5mol/L的酸溶液,所述酸溶液为盐酸溶液、硝酸溶液、硫酸溶液中的一种,酸化处理的相比O/A=1:1。

7.根据权利要求1所述的一种从氯化法钛白体系渣中回收二氧化钽的方法,其特征在于:所述步骤S6中,钽的混合盐合物沉淀与碱溶液的固液比1:1~3,碱溶液为3.5~10mol/L的氢氧化钠溶液,加热温度为60~95℃,加热时间为1~12h;硝酸溶解过程中,溶解终点的酸度为0.05~7mol/L, ThO_2 浓度1~50g/L。

8.根据权利要求1所述的一种从氯化法钛白体系渣中回收二氧化钽的方法,其特征在于:所述步骤S7中,精萃取过程中使用的流比O/A=1:0.1~3,萃取级数1~6级;

第二复合萃取剂包括以下体积百分比的各组分:第二萃取剂10~50%、第二改性剂1%~25%、余量为溶剂油;

所述第二萃取剂为TBP、TOP0、N235中的至少一种;所述第二改性剂为仲辛醇、异辛醇中的至少一种。

9.根据权利要求1所述的一种从氯化法钛白体系渣中回收二氧化钽的方法,其特征在于:所述步骤S8中,精洗涤过程使用的流比O/A=15~1:1;接比O/A=1~3:1,水相回流,洗涤级数6~10级;第二洗涤剂为3.5~7mol/L的硝酸。

10.根据权利要求1所述的一种从氯化法钛白体系渣中回收二氧化钽的方法,其特征在于:所述步骤S9中,反萃钽过程中使用的流比O/A=3~6:1,接比O/A=1~3:1,水相回流,反萃级数6~15级,第二反钽剂为0.05~0.5mol/L的盐酸溶液或0.05~0.5mol/L的硝酸溶液;

所述步骤S10中,沉钽剂为苯甲酸、草酸、过氧化氢中的一种;

精钽反萃液与沉钽剂反应过程中,酸度为0.01~2mol/L,温度50~95℃。

一种从氯化法钛白体系渣中回收二氧化钍的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及湿法冶金技术领域,特别是涉及一种从氯化法钛白体系渣中回收二氧化钍的方法。

背景技术

[0002] 氯化法钛白粉生产主要有两种方法,沸腾氯化法和熔盐氯化法。沸腾氯化法是将高品质富钛料与石油焦的混合料在沸腾炉内与氯气处于流态化状态下进行的 TiO_2 氯化反应,但在反应过程中会产生大量的烟尘以及沸腾氯化渣,该过程产生的废渣均称为沸腾氯化法钛白废渣。熔盐氯化法是将钛渣和石油焦沉浸在熔盐介质(主要由 KCl 、 $NaCl$ 、 $MgCl_2$ 、 $CaCl_2$ 等组成)中,与通入的氯气发生化学反应生成 $TiCl_4$,在反应过程中会产生大量的熔盐渣及收尘渣,该过程产生的废渣均称为熔盐氯化法钛白废渣。熔盐氯化法钛白废渣与沸腾氯化法钛白废渣均称为氯化废渣。氯化法钛白粉生产过程中产生的氯化废渣在空气中潮解形成烟雾,遇水则会溶解形成强酸性溶液,对环境造成很大的污染。

[0003] 目前,氯化废渣大多采用跟石灰间隔铺放于荒地;也有的采取石灰乳中和处理再堆放渣场。但钛矿成分复杂,含多种不同金属元素,存在大量的 Fe 、 Mn 、 Mg 、 Al 、 V 的同时,还含有少量的 Sc 、 Th 、 TRE (总稀土元素)、 Ti 、 Zr 、 Nb 等,其中的 ThO_2 更是达到350ppm左右,这些有价元素都被富集到氯化废渣中,目前已提取其中的 Sc 、 V 但其中的 Th 元素未进行回收。在回收 Sc_2O_3 的生产过程中,萃取 Sc 的同时也萃取 Th ,采用混酸对有机相洗涤大部分 Th 被洗入水相,实现 Sc 与 Th 的分离,至此 Sc 元素被回收,但从洗水中回收 Th 元素未见报导。 Th 元素属于放射性元素,有着重要的核能利用价值,直接丢弃不仅污染环境,还造成了资源的浪费。

发明内容

[0004] 本发明的目的就在于克服上述不足,提供一种从氯化法钛白体系渣中回收二氧化钍的方法。

[0005] 为达到上述目的,本发明是按照以下技术方案实施的:

[0006] 一种从氯化法钛白体系渣中回收二氧化钍的方法,包括以下步骤:

[0007] S1浸出制液:向氯化法钛白体系渣中加入浸出液后造浆,搅拌浸出得到浆液,向浆液中加入添加剂过滤得到第一萃取料液;该步骤中 Sc 、 Th 、 Fe 、 Ti 、 Zr 、 Al 、 V 、 Si 、 RE (稀土元素)、 Nb 等元素进入水相;

[0008] S2萃取富集:向第一萃取料液中加入第一复合萃取剂,第一复合萃取剂与萃取料液采用多级逆流萃取的方式萃取富集钍元素与钽元素;得到第一含钍有机相;该步骤中同时被萃取的还有少量的 Fe 、 Ti 、 Zr 、 Al 、 V 、 Si 、 RE 等;

[0009] S3洗杂:将步骤S2获得的第一含钍有机相与第一洗涤剂使用多级逆流的方式进行洗涤,得到洗涤后第一含钍有机相;该步骤中可以洗涤大量的 Fe 、 Al 、 V 、 RE 等;

[0010] S4沉淀反萃钍:将步骤S3获得的洗涤后第一含钍有机相与第一反钍剂使用多级逆流的方式进行钍的沉淀反萃,分相后得到第一反钍后有机相与水相;水相过滤洗涤后得到

钍的混合盐合物沉淀；

[0011] S5有机相再生：将步骤S4获得的第一反钍后有机相进行碱再生，碱再生使未被酸洗下的杂质，全部以氢氧化物的形式沉淀反萃，得到钍富集物沉淀与碱再生后有机相；碱再生后有机相使用无机酸进行酸化处理，得到的酸化后有机相返回萃取富集步骤中使用；

[0012] S6碱转酸浸：将步骤S4获得钍的混合盐合物沉淀经碱溶液加热转化成 $\text{Th}(\text{OH})_4$ 沉淀，并多次洗涤至 $\text{pH}7\sim 9$ ；再使用硝酸溶解过滤，得到精萃钍料液；

[0013] S7精萃取：将步骤S5获得的精萃钍料液与第二复合萃取剂采用多级逆流萃取的方式萃取提纯钍元素，得到第二含钍有机相；该步骤进一步分离Zr、Ti、RE、Ca、Si、Mg、Al等元素；

[0014] S8精洗涤：将步骤S7获得的第二含钍有机相与第二洗涤剂采用多级逆流洗涤的方式进行洗涤，得到精洗涤后有机相；

[0015] S9反萃钍：将步骤S8的精洗涤后有机相与第二反钍剂，采用多级逆流反萃的方式进行钍的反萃取，获得精钍反萃液；

[0016] S10精沉淀钍：向步骤S9获得的精钍反萃液中加入沉钍剂，经加热搅拌、尘化、多次过滤洗涤得到钍沉淀；

[0017] S11煅烧：将步骤S10获得的钍沉淀经高温煅烧，得到二氧化钍。

[0018] 优选的，所述步骤S1中，氯化法钛白体系渣为熔盐氯化法钛白废渣或沸腾氯化法钛白废渣；

[0019] 造浆固液比（固体的质量与液体的体积之比）为 $1(\text{g}):1\sim 5(\text{ml})$ ，浸出液为 $0.01\sim 1\text{mol/L}$ 的盐酸溶液；所述添加剂为抗坏血酸、水合肼、亚硫酸钠、硫代硫酸钠中的至少一种；添加剂的使用量为浆液质量的 $0.05\sim 2\%$ 。

[0020] 优选的，所述步骤S2中，萃取富集过程使用流比 $O/A=1:10\sim 35$ ，萃取级数为 $3\sim 5$ 级；

[0021] 第一复合萃取剂包括以下体积百分比的各组分：第一萃取剂 $10\sim 30\%$ 、第一改性剂 $3\sim 10\%$ 、余量为溶剂油；

[0022] 第一萃取剂为p204、p507中的至少一种，第一改性剂为TBP、仲辛醇、异辛醇中的至少一种。

[0023] 优选的，所述步骤S3中，洗杂过程中使用的流比 $O/A=30\sim 1:1$ ，接比（接触相比） $O/A=2\sim 1:1$ ，水相回流，洗涤级数 $6\sim 25$ 级；第一洗涤剂成分为 $3\sim 7\text{mol/L}$ 的盐酸溶液。

[0024] 优选的，所述步骤S4中，钍的沉淀反萃的过程中使用流比 $O/A=25\sim 1:1$ ，接比 $O/A=1:1$ ，水相回流，有机相回流；

[0025] 反萃温度 $25\sim 70^\circ\text{C}$ ，逆流反萃级数 $6\sim 12$ 级，级混合时间 $2\sim 10\text{min}$ ，级澄清时间 $30\sim 90\text{min}$ ；

[0026] 所述第一反钍剂为含氟离子的硫酸溶液； $3\sim 7\text{mol/L}$ 硫酸溶液中，含有 $0.1\sim 2\text{g/L}$ 的氟离子。

[0027] 优选的，所述步骤S5有机相再生中，碱再生过程中使用的为 $2\sim 7\text{mol/L}$ 的氢氧化钠溶液，温度 $30\sim 80^\circ\text{C}$ ，碱再生相比 $O/A=1:1\sim 5$ ；

[0028] 酸化处理使用 $2\sim 5\text{mol/L}$ 的酸溶液，所述酸溶液为盐酸溶液、硝酸溶液、硫酸溶液中的一种，酸化处理的相比 $O/A=1:1$ 。

[0029] 优选的,所述步骤S6中,钍的混合盐水合物沉淀与碱溶液的固液比1:1~3,碱溶液为3.5~10mol/L的氢氧化钠溶液,加热温度为60~95℃,加热时间为1~12h;硝酸溶解过程中,溶解终点的酸度为0.05~7mol/L,ThO₂浓度1~50g/L。

[0030] 优选的,所述步骤S7中,精萃取过程中使用的流比O/A=1:0.1~3,萃取级数1~6级;

[0031] 第二复合萃取剂包括以下体积百分比的各组分:第二萃取剂10~50%、第二改性剂1%~25%、余量为溶剂油;

[0032] 所述第二萃取剂为TBP、TOP0、N235中的至少一种;所述第二改性剂为仲辛醇、异辛醇中的至少一种。

[0033] 优选的,所述步骤S8中,精洗涤过程使用的流比O/A=15~1:1;接比O/A=1~3:1,水相回流,洗涤级数6~10级;第二洗涤剂为3.5~7mol/L的硝酸。

[0034] 优选的,所述步骤S9中,反萃钍过程中使用的流比O/A=3~6:1,接比O/A=1~3:1,水相回流,反萃级数6~15级,第二反钍剂为0.05~0.5mol/L的盐酸溶液或0.05~0.5mol/L的硝酸溶液。

[0035] 优选的,所述步骤S10中,沉钍剂为苯甲酸、草酸、过氧化氢中的一种;精钍反萃液与沉钍剂反应过程中,酸度为0.01~2mol/L,温度50~95℃;沉钍剂与ThO₂的摩尔比为1~10:1;搅拌时间为10~120min,尘化时间1~12h;过滤洗涤三次。

[0036] 优选的,所述步骤S11中,煅烧温度为600~850℃,煅烧时间2h。

[0037] 本发明的作用原理:

[0038] 当硫酸溶液酸度大于3mol/L时,钍元素易被反萃至水相,但不易产生沉淀,且在两相中间形成很多的乳化层,导致难分相;硫酸溶液中加入少量氢氟酸溶液后,由于同氟离子盐析作用,促进析出钍的沉淀进入水相改善分相情况,酸度越高溶解度越小,通过对钍沉淀的分析可知,步骤S4获得的钍的混合盐水合物沉淀为大量Th(SO₄)₂·nH₂O与极少量的ThF₄沉淀的混合物,使用XRF分析主要成分为Th和硫酸根;控制第一反钍剂中的氟离子的含量,氟离子含量少的情况下,形成ThF₄沉淀少,同时也避免钍被洗下来,减少钍的收率。

[0039] 与现有技术相比,本发明的有益效果为:

[0040] 本发明能够将氯化法钛白体系渣中的钍元素进行收集,并制备成二氧化钍,不仅回收利用了钍元素,还避免钍元素排放污染环境。

附图说明

[0041] 图1为本发明的工艺流程图。

具体实施方式

[0042] 下面以具体实施例对本发明作进一步描述,在此发明的示意性实施例以及说明用来解释本发明,但并不作为对本发明的限定。

[0043] 实施例1

[0044] 如图1所示,一种从氯化法钛白体系渣中回收二氧化钍的方法,包括以下步骤:

[0045] S1浸出制液:将熔盐氯化法钛白废渣先破碎磨粉后加入浸出液造浆,造浆固液比为1:1.8,浸出液为0.5mol/L盐酸溶液;间歇搅拌12h得到浆液,向浆液中添加浆液质量1%

的硫代硫酸钠反应30min后压滤,得到第一萃取料液;

[0046] 表1实施例1第一萃取料液成分(单位mg/L)

[0047]	ThO ₂	Sc ₂ O ₃	V	Ca	K	Mg
	331	185	49	7117	690	17595
	Mn	Al	Si	Fe	Cl	TRE
	28625	192	40.5	107000	164500	1377

[0048] S2萃取富集:向第一萃取料液中加入第一复合萃取剂,使用水平萃取箱,流比O/A=1:15,萃取级数5级,得到第一含钍有机相;氧化钍萃取率>99%,二氧化钍的萃取率96.51%;第一复合萃取剂包括以下体积百分比的各组分:15%p204、5%TBP、余量为溶剂油;

[0049] S3洗杂:将第一含钍有机相与第一洗涤剂使用多级逆流的方式进行洗涤,得到洗涤后第一含钍有机相;

[0050] 使用水平萃取箱,其流比为O/A=6:1、接比O/A=1:1,水相回流,洗涤级数14级;Fe洗脱率99.36%;所述第一洗涤剂为7mol/L盐酸溶液;

[0051] S4沉淀反萃钍:将步骤S3获得的洗涤后第一含钍有机相与第一反钍剂使用多级逆流的方式进行钍的沉淀反萃,分相后得到第一反钍后有机相与水相;水相过滤洗涤后得到钍的混合盐水合物沉淀;

[0052] 第一反钍剂为含氟离子的硫酸溶液;3mol/L硫酸溶液中,含有2g/L的氟离子;使用水平萃取箱,流比O/A=10:1,接比O/A=1:1,水相回流,有机相回流,反萃温度55℃,逆流反萃级数12级,级混合时间4.5min,级澄清时间60min;二氧化钍反萃率95.21%;

[0053] S5有机相再生:将步骤S4获得的第一反钍后有机相进行碱再生,碱再生使未被酸洗下的杂质,全部以氢氧化物的形式沉淀反萃,得到钍富集物沉淀与碱再生后有机相;碱再生后有机相使用无机酸进行酸化处理,得到的酸化后有机相返回萃取富集步骤中使用;

[0054] 碱再生使用3mol/L氢氧化钠溶液加热至70℃,然后加入步骤S4中的第一反钍后有机相,相比O/A=1:2,搅拌7min,澄清分相30min,排出底料压滤碱得到钍富集物Sc₂O₃=27.57%(湿基);

[0055] 酸化处理使用3mol/L的盐酸溶液,加入碱再生后有机相,相比O/A=1:1,搅拌30min;澄清60min;酸化后有机相返回萃取富集工序使用;

[0056] S6碱转酸浸:将步骤S4获得钍的混合盐水合物沉淀经碱溶液加热转化成Th(OH)₄沉淀;Th(OH)₄沉淀用60℃热水洗涤至pH8.3;再使用硝酸溶解过滤,得到精萃钍料液;

[0057] 钍的混合盐水合物沉淀与碱溶液的固液比1:3,碱溶液为7.5mol/L的氢氧化钠溶液,加热温度为95℃,加热时间为4h,过滤得到Th(OH)₄沉淀;

[0058] 硝酸溶解过程中,溶解终点的酸度为4.31mol/L,ThO₂浓度22.47g/L;

[0059] S7精萃取:将步骤S6获得的精萃钍料液与第二复合萃取剂采用多级逆流萃取的方式萃取提纯钍元素,得到第二含钍有机相;

[0060] 第二复合萃取剂包括以下体积百分比的各组分:30%TBP、5%异辛醇、余量为溶剂油;使用水平萃取箱,流比O/A=2:1,萃取级数3级;萃取率97.21%;

[0061] S8精洗涤:将步骤S7获得的第二含钍有机相与第二洗涤剂采用多级逆流洗涤的方式进行洗涤,得到精洗涤后有机相;

[0062] 第二洗涤剂为5mol/L硝酸,采用水平萃取箱洗涤,流比O/A=8:1;接比O/A=1:1,水相回流,洗涤级数8级;

[0063] S9反萃钍:将步骤S8的精洗涤后有机相与第二反萃剂,采用多级逆流反萃的方式进行钍的反萃取,获得精钍反萃液;

[0064] 第二反萃剂为0.3mol/L的硝酸溶液,采用水平萃取箱反萃,流比O/A=4:1,接比O/A=1:1,水相回流,反萃级数10级;精钍反萃液中含 $\text{ThO}_2=42.31\text{g/L}$;

[0065] S10精沉淀钍:向将步骤S9获得的精钍反萃液中加入沉钍剂,经加热搅拌、尘化、多次过滤洗涤得到钍沉淀;

[0066] 精钍反萃液静置澄清12h后取底层清液加热至70℃,加入过氧化氢(二氧化钍与过氧化氢摩尔比 $\text{ThO}_2/\text{H}_2\text{O}_2=1:10$),搅拌反应45min,尘化12h,沉淀过滤后用1%浓度的过氧化氢水溶液过滤洗涤三次;

[0067] S11煅烧:步骤S10中得到的钍沉淀经烘干后,650℃煅烧2h得到二氧化钍,其中 ThO_2 的纯度为99.41%。

[0068] 实施例2

[0069] 一种从氯化法钛白体系渣中回收二氧化钍的方法,包括以下步骤:

[0070] S1浸出制液:将沸腾氯化法钛白废渣中的沸腾法氯化烟尘加入浸出液造浆,造浆固液比为1:1.8,得到浆液;浸出液为0.3mol/L盐酸溶液;向浆液中添加浆液质量1%的水合肼,反应30min后压滤,得到第一萃取料液;

[0071] 表2实施例2第一萃取料液成分(单位mg/L)

ThO ₂	Sc ₂ O ₃	V	Ca	K	Mg
291	175	2137	5318	7121	9033
Mn	Al	Si	Fe	Cl	TRE
11311	13211	101	93126	134271	1011

[0073] S2萃取富集:向第一萃取料液中加入第一复合萃取剂,使用水平萃取箱,流比O/A=1:20,萃取级数3级,得到第一含钍有机相;氧化钪萃取率>99%,二氧化钍的萃取率97.31%;第一复合萃取剂包括以下体积百分比的各组分:20%p204、5%仲辛醇、余量为溶剂油;

[0074] S3洗杂:将第一含钍有机相与第一洗涤剂使用多级逆流的方式进行洗涤,得到洗涤后第一含钍有机相;

[0075] 使用水平萃取箱,其流比为O/A=6:1、接比O/A=1:1,水相回流,洗涤级数14级;Fe洗脱率97.66%;所述第一洗涤剂为5.5mol/L盐酸溶液;

[0076] S4沉淀反萃钍:将步骤S3获得的洗涤后第一含钍有机相与第一反萃剂使用多级逆流的方式进行钍的沉淀反萃,分相后得到第一反萃后有机相与水相;水相过滤洗涤后得到钍的混合盐合物沉淀;

[0077] 第一反萃剂为含氟离子的硫酸溶液;7mol/L硫酸溶液中,含有0.1g/L的氟离子;使用水平萃取箱,流比O/A=10:1,接比O/A=1:1,水相回流,有机相回流,反萃温度60℃,逆流反萃级数12级,级混合时间4.5min,级澄清时间60min;二氧化钍反萃率96.16%;

[0078] S5有机相再生:将步骤S4获得的第一反萃后有机相进行碱再生,碱再生使未被酸洗下的杂质,全部以氢氧化物的形式沉淀反萃,得到钪富集物沉淀与碱再生后有机相;碱再

生后有机相使用无机酸进行酸化处理,得到的酸化后有机相返回萃取富集步骤中使用;

[0079] 碱再生使用5mol/L氢氧化钠溶液加热至70℃,然后加入步骤S4中的第一反钍后有机相,相比O/A=1:2,搅拌7min,澄清分相30min,排出底料压滤碱得到钍富集物 $\text{Sc}_2\text{O}_3=21.38\%$ (湿基);

[0080] 酸化处理使用3mol/L的盐酸溶液,加入碱再生后有机相,相比O/A=1:1,搅拌30min;澄清60min;酸化后有机相返回萃取富集工序使用;

[0081] S6碱转酸浸:将步骤S4获得钍的混合盐水合物沉淀经碱溶液加热转化成 $\text{Th}(\text{OH})_4$ 沉淀; $\text{Th}(\text{OH})_4$ 沉淀用60℃热水洗涤至pH8.7;再使用硝酸溶解过滤,得到精萃钍料液;

[0082] 钍的混合盐水合物沉淀与碱溶液的固液比1:2,碱溶液为8mol/L的氢氧化钠溶液,加热温度为85℃,加热时间为8h,过滤得到 $\text{Th}(\text{OH})_4$ 沉淀;

[0083] 硝酸溶解过程中,溶解终点的酸度为3.75mol/L, ThO_2 浓度33.87g/L;

[0084] S7精萃取:将步骤S6获得的精萃钍料液与第二复合萃取剂采用多级逆流萃取的方式萃取提纯钍元素,得到第二含钍有机相;

[0085] 第二复合萃取剂包括以下体积百分比的各组分:50%TBP、5%异辛醇、余量为溶剂油;使用水平萃取箱,流比O/A=2:1,萃取级数3级;萃取率98.39%;

[0086] S8精洗涤:将步骤S7获得的第二含钍有机相与第二洗涤剂采用多级逆流洗涤的方式进行洗涤,得到精洗涤后有机相;

[0087] 第二洗涤剂为5mol/L硝酸,采用水平萃取箱洗涤,流比O/A=2:1;接比O/A=1:1,水相回流,洗涤级数6级;

[0088] S9反萃钍:将步骤S8的精洗涤后有机相与第二反钍剂,采用多级逆流反萃的方式进行钍的反萃取,获得精钍反萃液;

[0089] 第二反钍剂为0.1mol/L的硝酸溶液,采用水平萃取箱反萃,流比O/A=2:1,接比O/A=1:1,水相回流,反萃级数10级;精钍反萃液中含 $\text{ThO}_2=32.99\text{g/L}$;

[0090] S10精沉淀钍:向将步骤S9获得的精钍反萃液中加入沉钍剂,经加热搅拌、尘化、多次过滤洗涤得到钍沉淀;

[0091] 精钍反萃液静置澄清12h后取底层清液加热至70℃,加入草酸(二氧化钍与草酸摩尔比 $\text{ThO}_2/\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4=1:6$),搅拌反应15min,尘化4h,沉淀过滤后用1%浓度的草酸水溶液过滤洗涤三次;

[0092] S11煅烧:步骤S10中得到的钍沉淀经烘干后,650℃煅烧2h得到二氧化钍,其中 ThO_2 的纯度为99.13%。

[0093] 将实施例1获得的二氧化钍进行分析,得到以下数据:

[0094]

名称	分析结果 (ppm)	名称	分析结果 (ppm)
ThO_2	>99	U	<5
Sc_2O_3	<1	La_2O_3	<1
Fe_2O_3	57	CeO_2	<1
TiO_2	9	Nd_2O_3	<1
ZrO_2	69	Gd_2O_3	<1
HfO_2	3	Tb_4O_7	<1
V_2O_5	<1	Ho_2O_3	<1

MnO ₂	<1	Y ₂ O ₃	<1
Al ₂ O ₃	<10	Pr ₆ O ₁₁	<1
Na ₂ O	<10	Sm ₂ O ₃	<5
K ₂ O	<10	Eu ₂ O ₃	<1
MgO	<10	Dy ₂ O ₃	<1
P ₂ O ₅	71	Tm ₂ O ₃	<1
MgO	<10	Yb ₂ O ₃	<1
SiO ₂	41	Lu ₂ O ₃	<1
CaO	<10	Er ₂ O ₃	<1

[0095] 将实施例2获得的二氧化钍进行分析,得到以下数据:

[0096]

名称	分析结果 (ppm)	名称	分析结果 (ppm)
ThO ₂	>99	U	<5
Sc ₂ O ₃	<1	La ₂ O ₃	<1
Fe ₂ O ₃	18	CeO ₂	<1
TiO ₂	7	Nd ₂ O ₃	<1
ZrO ₂	52	Gd ₂ O ₃	<1
HfO ₂	3	Tb ₄ O ₇	<1
V ₂ O ₅	<1	Ho ₂ O ₃	<1
MnO ₂	<1	Y ₂ O ₃	<1
Al ₂ O ₃	<10	Pr ₆ O ₁₁	<1
Na ₂ O	<10	Sm ₂ O ₃	<5
K ₂ O	<10	Eu ₂ O ₃	<1
MgO	<10	Dy ₂ O ₃	<1
P ₂ O ₅	27	Tm ₂ O ₃	<1
MgO	<10	Yb ₂ O ₃	<1
SiO ₂	37	Lu ₂ O ₃	<1
CaO	<10	Er ₂ O ₃	<1

[0097] 本发明的技术方案不限于上述具体实施例的限制,凡是根据本发明的技术方案做出的技术变形,均落入本发明的保护范围之内。

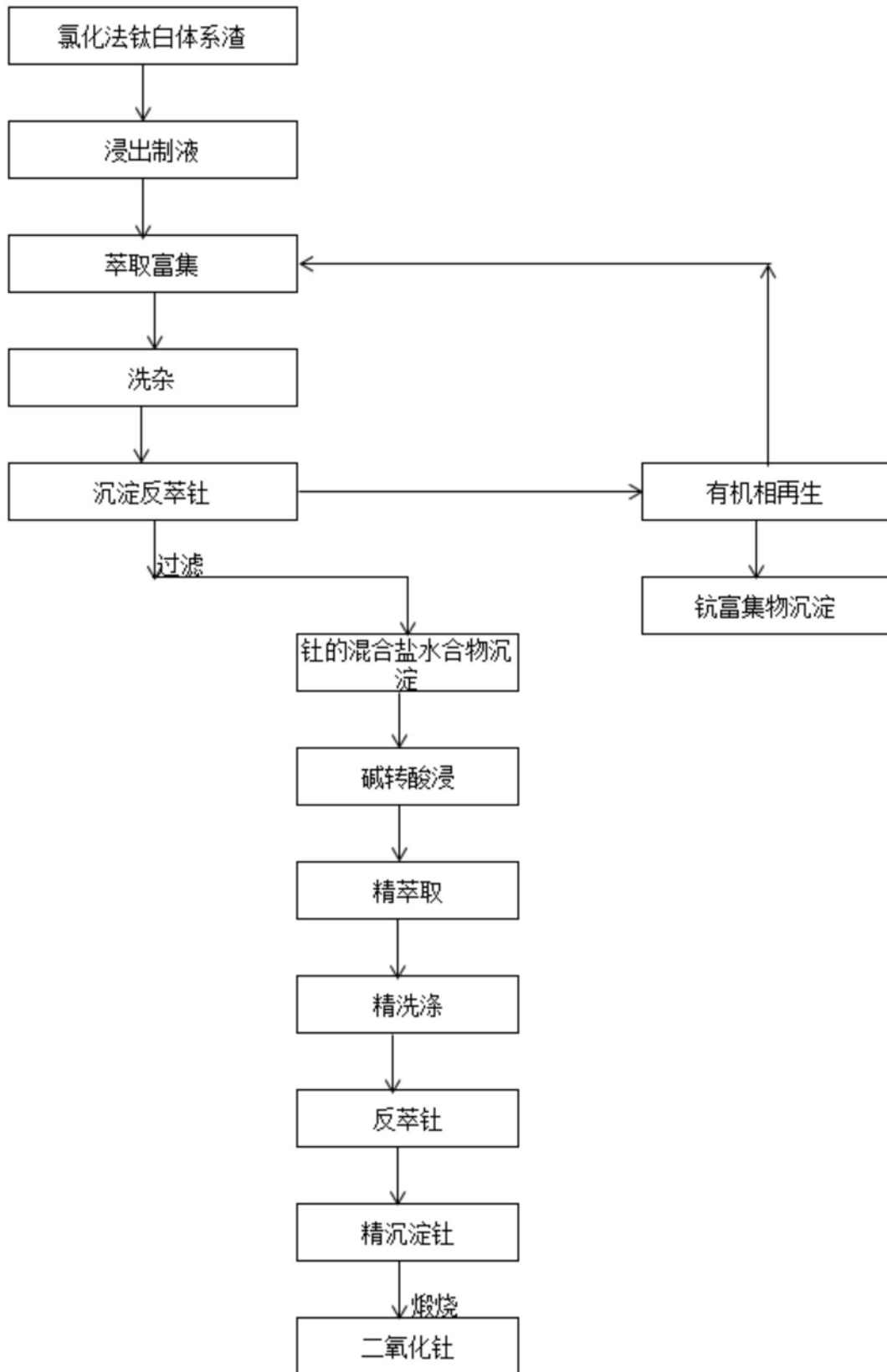


图1