

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl<sup>7</sup>

C22B 3/38

//C22B59 : 00



# [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 02123912.6

[43] 公开日 2003 年 2 月 5 日

[11] 公开号 CN 1394972A

[22] 申请日 2002.7.9 [21] 申请号 02123912.6

[71] 申请人 中国科学院长春应用化学研究所

地址 130022 吉林省长春市人民大街 159 号

[72] 发明人 李德谦 孟淑兰 王弋戈 王香兰

权利要求书 2 页 说明书 7 页

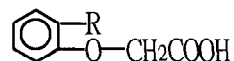
[54] 发明名称 一种用炔氧基取代乙酸为萃取剂分离高纯铀的工艺

## [57] 摘要

一种用炔氧基取代乙酸为萃取剂分离高纯铀的工艺，用炔氧基取代乙酸或炔氧基取代乙酸 + 一盐基磷(膦)酸或其单硫代衍生物为萃取剂从含铀混合稀土中制备高纯铀。采用混合醇为添加剂，氯化或硝化稀土为料液，其中 Y 占 30 - 70% (重量百分比)，pH2 - 4；0.5 - 3mol/L 盐酸或硝酸作为洗酸；采用氨水、氢氧化钠、碳酸氢铵或碳酸钠等为皂化剂；有机相、料液、洗酸的流比为 5 - 15 : 1 : 1 - 6；萃取段级数为 20 - 40 级；洗涤段级数为 5 - 20 级；分馏萃取混合时间为 5 - 10 分钟；澄清时间为 10 - 25 分钟；实验温度为 10 - 35℃，铀的纯度可达 99.0% - 99.996% (wt%)，收率大于 95%。所得产品用等离子体原子发射光谱法和质谱法分析鉴定。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1、一种用烃氧基取代乙酸为萃取剂分离高纯钇的工艺,烃氧基选用仲辛基苯氧基,分子式为:



其特征在于式中 R 为己基、庚基、壬基或癸基,其浓度为 0.2-1.0mol/L;氯化或硝化稀土料液, pH=2-4, 其中 Y 占 30-70% (重量百分比); 0.5-3mol/L 盐酸或硝酸为洗酸; 有机相、料液、洗酸的流比为 5-15:1:1-6; 萃取段级数为 20-40 级; 洗涤段级数为 5-20 级; 分馏萃取混合时间为 5-10 分钟; 澄清时间为 10-25 分钟; 萃取温度为 10-35℃。

2、如权利要求 1 所述的分离工艺, 其特征在于, 所述萃取剂为烃氧基取代乙酸 + 一盐基磷 (膦) 酸, 其中一盐基磷 (膦) 酸占萃取剂的 0-30%(摩尔百分含量)。

3、如权利要求 1 所述的分离工艺, 其特征在于, 所述一盐基磷 (膦) 酸为其单硫代衍生物。

4、如权利要求 1 或 2 所述的分离工艺, 其特征在于, 以混合醇为添加剂, 其含量为 5%-30%, 混合醇 ROH 中 R 为 C6-C10 直链或带支链的烷基。

5、如权利要求 1 或 2 所述的分离工艺, 其特征在于, 以氨水、氢氧化钠、碳酸氢铵或碳酸钠为皂化剂, 皂化率为 60-90%。

6、如权利要求 1 或 2 所述的分离工艺, 其特征在于, 所述烃氧基取代乙酸为仲己基苯氧基取代乙酸、仲庚基苯氧基取代乙酸、仲壬基

苯氧基取代乙酸或仲癸基苯氧基取代乙酸。

7、如权利要求 2 所述的分离工艺，其特征在于，所述一盐基磷（膦）酸为二（2-乙基己基）磷酸（P204）、2-乙基己基膦酸单 2-乙基己基酯（P507）或二（2,4,4-三甲基戊基）膦酸(Cyanex272)。

8、如权利要求 3 所述的分离工艺，其特征在于，所述一盐基磷（膦）酸单硫代衍生物为二(2-乙基己基)单硫代磷酸或二(2,4,4-三甲基戊基)单硫代膦酸(Cyanex302)。

## 一种用炔氧基取代乙酸为萃取剂分离高纯钇的工艺

### 技术领域

本发明属于一种湿法冶金稀土金属分离工艺,具体地说是属于一种用炔氧基取代乙酸作为萃取剂从含钇稀土中分离高纯钇的工艺。

### 背景技术

钇在冶金、陶瓷、激光、电子等高科技领域有重要用途,尤其是高纯氧化钇在荧光发光材料包括彩电荧光粉和荧光灯粉,激光材料等方面的需求量日增。由于钇和镧系元素的化学性质很相近,他们常共存与矿物中。当前,钇的湿法冶金分离工艺中广泛应用的是环烷酸体系。中国专利 CN85102220B 公开了戴祯容等题为“溶剂萃取分离高纯钇”的技术,该技术用 0.8-0.9M 环烷酸和环烷酸铵为萃取剂,从  $Y_2O_3$  含量为 63%的以重稀土为主的富集物中一步法获得收率大于 98%,纯度大于 99.99%高纯  $Y_2O_3$ 。然而生产实践表明,由于环烷酸为石油中的付产物,组成复杂,水溶性大,长期使用后,萃取剂的成份发生变化,并且由于 pKa 值较高,需要在较高 pH 值下萃取稀土,所以易产生乳化的现象。同时由于镧和钇的分离系数只有 1-1.4,因此它们之间的分离是困难的。

叶伟贞等在题为“分离稀土金属的萃取剂”中国专利申请号 93112500.6 中公开了一类分子式为  $ROCH_2COOH$  的炔氧基取代乙酸作

为分离稀土金属的羧酸型萃取剂。这类萃取剂有较好的化学稳定性，组成较简单，它们的 pKa 值均比环烷酸的 pKa 值小，故能在较低的 pH 下萃取稀土元素，有助于克服环烷酸萃取稀土时产生乳化，是一类有希望代替环烷酸成为钇分离的羧酸型萃取剂。该发明展示了仲辛基苯氧基取代乙酸（以 HA 表示）萃取稀土的性能，并与环烷酸萃取性能进行了比较。结果表明，HA 对 Y 的萃取低于全部镧系元素（用 Ln 表示）。Ln-Y 分离系数达到 3.0-4.9，明显优于环烷酸，而最低的 Lu-Y 也达 1.4。因此，可将 Y 与全部 Ln 有效地分离。应该指出，在 HA 体系中，Y 与重 Ln 如 Er、Tm、Yb、Lu 的分离系数很小，在 1.4-1.7。因此，用 HA 体系从含钇重稀土混合物中分离高纯钇是有困难的，该专利未研究用 HA 体系分离钇的工艺。

中国专利申请号 99118261.8 公开了一种以含钇混合稀土或钇富集物为料液，HAB-ROH-烷烃或芳烃组成有机相，制备高纯氧化钇的工艺。HAB 由 HA+HB 组成，HA 为仲辛基苯氧基取代乙酸，HB 为一盐基磷（膦）酸如 P204、P507、Cyanex272, 302 等，HCl 或 HNO<sub>3</sub> 为洗涤液和反萃液。经过多级分馏萃取，可获纯度达 99.99%，收率>95%的高纯氧化钇产品。该专利未研究以其它的烃氧基取代乙酸为萃取剂制备高纯钇的工艺。

#### 发明内容

本发明的目的是提供一种用烃氧基取代乙酸为萃取剂分离高纯钇的工艺，该工艺用烃氧基取代乙酸或烃氧基取代乙酸+一盐基磷（膦）酸或其单硫代衍生物为萃取剂从含钇混合稀土中制备高纯钇。

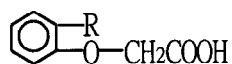
本发明是基于下述原理提出了烃氧基取代乙酸从含钇稀土中制备高纯钇的工艺，HA 萃取 Ln(III)和 Y(III)的反应机理如下：



式中 M 代表 Ln 和 Y,  $H_2A_2$  代表烃氧基取代乙酸的二聚体; (o) 代表有机相, (a) 为水相。HB 则是一盐基磷(膦)酸或其单硫代衍生物, 例如二(2-乙基己基)磷酸(P204)、2-乙基己基膦酸单 2-乙基己基酯(P507)、二(2,4,4-三甲基戊基)膦酸(Cyanex272)、二(2-乙基己基)单硫代磷酸、二(2,4,4-三甲基戊基)单硫代膦酸(Cyanex302)等。这类化合物从矿物酸介质中萃取 RE(III) 时, 其萃取能力是按 Ln 的原子序数增加而增大, Y 位于 Ho-Er 之间。本发明采用 HA+HB 构成 HAB 双溶剂萃取体系分离高纯钇, 在该体系中, Ln(III) 的萃取能力高于 Y(III), Y 与 Ln 的平均分离系数 > 2。HAB 体系保持了 HA 体系中 Y 与轻镧分离系数高于环烷酸的优点, 克服了 HA 体系中 Y 与重镧(Er-Lu)分离系数小的缺点。

本发明采用皂化 HAB 可提高 HAB 萃取 RE(III) 的容量和分离系数。由于在液-液萃取过程中 RE(III) 与 HAB 中的  $H^+$  进行交换, 使萃余水相中酸度不断提高, 影响 RE(III) 进一步的萃取分离。为维持在一定分离系数条件下 Y 与 Ln 的萃取分离, 就必须将 HAB 预先进行皂化以维持分离过程中平衡水相所需 pH 值。

本发明的萃取剂 HA 烃氧基取代乙酸, 如仲庚基苯氧基取代乙酸或仲壬基苯氧基取代乙酸等, 分子式为:



式中 R 为己基、庚基、壬基或癸基, 以仲壬基苯氧基取代乙酸为例, 从矿物酸介质中萃取稀土时, 钇与轻镧系元素 (La、Ce、Pr、

Nd) 的平均分离系数为 5.87, 与中镧系元素(Sm、Eu、Gd、Tb、Dy) 的平均分离系数为 5.54, 与重镧系元素(Ho、Er、Tm、Yb、Lu)的平均分离系数为 2.02, 与钷的分离系数达 407.38, 由此可见通过多级萃取可达到钇与其它稀土分离及制备高纯钇的目的。

本发明采用混合醇 ROH 作为 HAB 体系的添加剂, ROH 可改善 HAB 体系的物理现象, 消除乳化, 用烷烃或芳烃作为稀释剂, 组成 HAB-ROH-烷烃或芳烃萃取剂体系。使用氯化或硝化稀土为料液, 盐酸或硝酸作为洗酸。得到钇(III) 纯度可达 99.0-99.996%。收率 >95%。

本发明采用分馏萃取方式进行, 萃取剂中 HA 浓度为 0.2-1.0mol/L, HB 的量取决于料液中 Er-Lu 的含量, 占 HAB 的 0-30%(摩尔百分含量); 采用 ROH 作为 HA 的添加剂, R 为碳数是 C6-C10 的直链或带支链的烷烃, 其含量为 5%-30%; 采用氨水、氢氧化钠、碳酸氢铵或碳酸钠等为皂化剂, HAB 的皂化率为 60-90%; 以含钇混合氯化稀土或硝化稀土为料液, 其中 Y 占 30-70% (重量百分比), pH 2-4; 洗液为 0.5-3mol/LHCl 或 HNO<sub>3</sub>; 有机相、料液、洗酸的流比为 5-15:1:1-6; 萃取段级数为 20-40 级; 洗涤段级数为 5-20 级; 分馏萃取混合时间为 5-10 分钟; 澄清时间为 10-25 分钟; 实验温度为 10-35℃。在上述工艺条件下, 可以获得高纯钇产品, 钇的纯度可达 99.0%-99.996% (wt%), 收率大于 95%。所得产品用等离子体原子发射光谱法和质谱法分析鉴定。

本发明的优点是一项高效, 清洁制备高纯钇的新工艺, 适应各种品位的含钇混合稀土或富集物分离。钇的收率高, 质量好, 同时所用的萃取剂化学稳定性好, 易于制备, 它们的 pKa 值均比环烷酸的 pKa 值

小，故能在较低的 pH 下萃取稀土元素，有助于克服环烷酸萃取稀土时产生的乳化。

### 具体实施方式

为了更清楚的说明本发明，列举以下实施例，但其对发明的范围无任何限制。

#### 实施例 1

萃取剂 0.75M 仲庚基苯氧基取代乙酸-15%甲庚醇-煤油，氨化 90%，氯化稀土料液 1.0M，其中 Y 51%，Tb-Lu 28.6%，La-Gd 20.4%，洗酸 1.8M HCl，流比为有机相:料液:洗酸= 12.0:1:5.5。经 40 级分馏萃取其中 23 级萃取，17 级洗涤，试验结果：有机相中 Y 的纯度为 99.2%，收率 99%。

#### 实施例 2

萃取剂 0.75M 仲壬基苯氧基取代乙酸-15%甲庚醇-煤油，氨化 90%，硝酸稀土料液 1.0M，其中 Y 51%，Tb-Lu 28.6%，La-Gd 20.4%，洗酸 1.8M HNO<sub>3</sub>，流比为有机相:料液:洗酸= 12.3:1:5.7。经 42 级分馏萃取其中 28 级萃取，14 级洗涤，试验结果：有机相中 Y 的纯度为 99.9%，收率 97%。各种稀土元素含量如下：

#### 元素含量(μg/g)

La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
103.9	140.4	28.9	103.9	50.0	17.3	30.8	1.9	161.6	55.8	159.7	15.4	111.6	9.6

#### 实施例 3

萃取剂 0.6M 仲癸基苯氧基取代乙酸-0.10M P204-20%混合醇（C7-C9）-煤油，氨化 90%，氯化稀土料液 1.0M，其中 Y 51%，Tb-Lu 28.6%，La-Gd 20.4%，洗酸 1.8M HCl，流比为有机相:料液:洗酸



=8.1:1:3。经 32 级分馏萃取其中 22 级萃取, 10 级洗涤, 试验结果: 有机相中 Y 的纯度为 99.98%, 收率 97.1%。

#### 实施例 4

萃取剂 0.58M 仲壬基苯氧基取代乙酸-0.06M P507-20%甲庚醇-煤油  
氨化 90%, 硝酸稀土料液 1.0M, 其中 Y 61.5%, Tb-Lu 20.8%, La-Gd  
17.7%, 洗酸 1.2M HNO<sub>3</sub>, 流比为有机相:料液:洗酸= 7.5:1:2.6。经 40  
级分馏萃取其中 30 级萃取, 10 级洗涤。试验结果: 有机相中 Y 的纯度为  
99.993%, 收率 97.5%, 其中各种稀土元素含量如下:

#### 元素含量(μg/g)

La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
5.4	7.3	1.5	5.4	2.6	0.9	1.6	0.1	10.4	5.9	10.3	3.8	10.8	5.5

#### 实施例 5

萃取剂 0.85M 仲庚基苯氧基取代乙酸-0.12M Cyanex272-25%混合醇  
(C8-C10)-煤油, 氨化 85%, 氯化稀土料液 1.0M, 其中 Y 51%, Tb-Lu  
28.6%, La-Gd 20.4%, 洗酸 1.5M HCl, 流比为有机相:料液:洗酸  
=6.5:1:2.4。经 45 级分馏萃取其中 32 级萃取, 13 级洗涤, 试验结果: 有  
机相中 Y 的纯度为 99.995%, 收率 96.1%, 其中各种稀土元素含量如  
下:

#### 元素含量(μg/g)

La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
5.1	6.9	1.4	5.1	2.5	0.9	1.5	0.1	8.0	2.8	7.9	0.8	5.5	0.5

#### 实施例 6

萃取剂 0.85M 仲壬基苯氧基取代乙酸-0.12M P507-25%甲庚醇-煤  
油, 氨化 85%, 氯化稀土料液 1.0M, 其中 Y 61.5%, Tb-Lu 20.8%, La-

---

Gd 17.7%，洗酸 1.2M HCl，流比为有机相:料液:洗酸= 5.6:1:2.6。经 50 级分馏萃取其中 38 级萃取，12 级洗涤。试验结果: 有机相中 Y 的纯度为 99.996%，收率 95%。