

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C22B 3/38

//C22B59:00



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200410010737.8

[43] 公开日 2005年1月12日

[11] 公开号 CN 1563442A

[22] 申请日 2004.3.19

[21] 申请号 200410010737.8

[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5625号

[72] 发明人 李德谦 王香兰 孟淑兰 白彦

权利要求书1页 说明书5页

[54] 发明名称 溶剂萃取分离高纯氧化钪工艺

[57] 摘要

本发明是一种溶剂萃取分离高纯氧化钪工艺。该工艺采用分馏萃取法分离提纯高纯氧化钪，采用HAB为萃取剂，磷酸三丁酯为添加剂。HAB由HA+HB组成，HA为仲庚基苯氧基取代乙酸，仲辛基苯氧基取代乙酸或仲壬基苯氧基取代乙酸。HB为一盐基磷(膦)酸P204、P507、Cyanex272、Cyanex 302。该萃取体系具有分离系数大、萃取容量高、料液要求低；设备简单、生产连续、处理量大、易于操作、试剂单耗小；适应各种品位的含钪混合稀土或富集物分离纯化的优点，且在长期放置或循环使用过程中有机相浓度保持恒定，同时进一步降低了添加剂的添加比例，提高了整个生产流程的处理能力。

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

1、一种溶剂萃取分离高纯氧化钇工艺，以氯化稀土或硝酸稀土为料液，料液浓度为 0.5-2mol/L，料液中 Y 占 w t %30—99%，pH 2—4；洗酸为盐酸或硝酸或稀土溶液；采用烃氧基取代乙酸 HA 或烃氧基取代乙酸 HA+一盐基磷（膦）酸 HB 为萃取剂，以煤油或正庚烷为稀释剂组成有机萃取剂；HA 为仲庚基苯氧基取代乙酸，仲辛基苯氧基取代乙酸或仲壬基苯氧基取代乙酸；HB 为二（2-乙基己基）磷酸、2-乙基己基磷酸单 2-乙基己基酯、二（2,4,4-三甲基戊基）磷酸、二(2-乙基己基)单硫代磷酸或二(2,4,4-三甲基戊基)单硫代磷酸；其中 HB 的量取决于料液中 Er-Lu 的含量，占 HAB 的摩尔百分含量 0~30%；有机相：料液：洗酸的流比为 8--10：1：1.8—2.3；萃取段级数为 10—40 级；洗涤段级数为 4-25 级；采用分馏萃取方式在分液漏斗或小型箱式混合澄清器中进行分离富集制备高纯氧化钇，其特征在于添加剂为磷酸三丁酯。

溶剂萃取分离高纯氧化钇工艺

技术领域

本发明属于溶剂萃取分离高纯氧化钇工艺。

背景技术

中国专利 99118261.8 公开了李德谦等题为“液—液萃取分离高纯氧化钇工艺”的技术,该技术采用 HAB 双溶剂萃取剂,HAB 由 HA 和 HB 组成, HA 为烃氧基取代乙酸; HB 为一盐基磷(膦)酸, ROH 为 HAB 的添加剂,R 为 C5—C10 的烷基,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。HAB—ROH 生产体系具有分离系数大、萃取容量高、料液要求低、设备简单、生产连续、处理量大、易于操作、试剂单耗小的优点。但是,在长期放置或实际生产运行过程中, ROH 与 HA 发生降解或酯化反应,导致有机相成分发生变化,浓度降低,萃取剂消耗速度快,工艺成本增加,不利于大规模生产。

发明内容

本发明的目的是提供一种溶剂萃取分离高纯氧化钇工艺。

本发明针对目前正在进行生产实践的 HAB--ROH 双溶剂萃取体系在长期放置或实际生产循环使用过程中 HA 与醇类添加剂发生降解或酯化反应,萃取剂浓度降低,有机萃取剂流失速度快的问题,选

用磷酸三丁酯代替 ROH 作为添加剂, 改善 HAB 体系的物理现象和提高萃取容量, 组成 HAB--TBP 双溶剂萃取体系。

本发明采用烃氧基取代乙酸 HA 或烃氧基取代乙酸 HA 十一盐基磷(膦)酸 HB 为萃取剂, 磷酸三丁酯为添加剂, 以煤油或正庚烷为稀释剂组成有机萃取剂; HA 为仲庚基苯氧基取代乙酸, 仲辛基苯氧基取代乙酸或仲壬基苯氧基取代乙酸; HB 为二(2-乙基己基)磷酸、2-乙基己基磷酸单 2-乙基己基酯、二(2,4,4-三甲基戊基)磷酸、二(2-乙基己基)单硫代磷酸或二(2,4,4-三甲基戊基)单硫代磷酸; 采用分馏萃取方式在分液漏斗或小型箱式混合澄清器中进行分离富集制备高纯氧化钇; 萃取剂 HAB—TBP 体系浓度为 0.2—1.0mol/L, 其中 HB 的量取决于料液中 Er-Lu 的含量, 占 HAB 的摩尔百分含量 0~30%; 添加剂为磷酸三丁酯 TBP, 其含量为 5-30%; 氨水、氢氧化钠、碳酸氢钠或碳酸钠等为皂化剂, 皂化率为 60-90%; 氯化稀土或硝酸稀土为料液, 料液中 Y w t % 占 30—99%, 稀土料液浓度为 0.5-2mol/L, p H 2 — 4; 洗酸为盐酸或硝酸或稀土溶液; 有机相: 料液: 洗酸的流比为 8—10 : 1 : 1.8—2.3; 萃取段级数为 10—40 级; 洗涤段级数为 4-25 级; 分馏萃取混合时间为 3—15 分钟; 澄清时间为 10—50 分钟; 温度 10—35℃。获得钇的纯度 w t % 达 99.9-99.9999%, 收率大于 90%, 所得产品用等离子体原子发射光谱法和质谱法分析鉴定。

HAB--TBP 双溶剂体系采用分馏萃取方式在分液漏斗或箱式混合澄清器中进行分离富集制备高纯氧化钇, 工艺操作与 HAB—ROH 相

同，利于与现有稀土工艺流程衔接，同时，克服了 HAB—ROH 生产体系在长期放置或循环使用过程中烃氧基取代乙酸与添加剂 ROH 的降解或酯化反应，有机相浓度保持恒定，降低了有机萃取剂的消耗速度；进一步减小添加剂的添加比例，提高了整个生产流程的处理能力，降低了对环境的负面影响；同时保留了 HAB--ROH 体系分离系数大、萃取容量高、料液要求低，设备简单、生产连续、处理量大、易于操作、试剂单耗小；高效、简便、适应各种品位的含钇混合稀土或富集物分离纯化的优点。

具体实施方式

实施例 1

萃取剂选择仲辛基苯氧基取代乙酸 HA+2-乙基己基膦酸单 2-乙基己基酯 HB 组成 HAB 体系，添加 V/V 20%磷酸三丁酯，组成 0.67MHA-0.08MHB—15%磷酸三丁酯—煤油萃取体系；氨水皂化，皂化率为 90%；氯化稀土为料液，料液浓度为 1.0mol/L，料液中 Y w t % 占 98%，p H 2—4；洗酸为盐酸；有机相：料液：洗酸的流比为 10：1：2.2；萃取段级数为 37 级；洗涤段级数为 4 级；分馏萃取混合时间为 8 分钟；澄清时间为 7 分钟；室温下采用分馏萃取方式在分液漏斗中进行分离富集制备高纯氧化钇；出口水相经草酸沉淀、灼烧成 Y_2O_3 产品，所得产品用等离子体原子发射光谱法测定，获得钇的纯度达 99.999%，收率为 92%。该实验使用的萃取剂在循环使用过程中及放置 20 个月后浓度均未发生变化。

高纯 Y_2O_3 中稀土杂质含量分析如下：

RE₂O₃%

La ₂ O ₃	CeO ₂	Pr ₆ O ₁₁	Nd ₂ O ₃	Sm ₂ O ₃	Eu ₂ O ₃	Gd ₂ O ₃
<0.0002	<0.0002	<0.0002	<0.0002	<0.0002	<0.0002	<0.0002
Tb ₄ O ₇	Dy ₂ O ₃	Ho ₂ O ₃	Er ₂ O ₃	Tm ₂ O ₃	Yb ₂ O ₃	Lu ₂ O ₃
<0.0002	<0.0002	<0.0002	<0.0002	<0.0002	0.0003	<0.0002

实施例 2

实验条件同实施例 1, 仅将料液、洗酸改为硝酸体系, 所得产品 Y₂O₃ 纯度 99.99%。

实施例 3

萃取剂 1.0M 仲辛基苯氧基取代乙酸 HA--15%磷酸三丁酯—煤油体系, 氨水皂化 90%, 其它条件同实施例 1。结果是 Y₂O₃ 纯度 99.99%, 收率 91%。高纯 Y₂O₃ 中稀土杂质含量分析如下:

RE₂O₃%

La ₂ O ₃	CeO ₂	Pr ₆ O ₁₁	Nd ₂ O ₃	Sm ₂ O ₃	Eu ₂ O ₃	Gd ₂ O ₃
<0.0002	<0.0002	<0.0002	<0.0002	<0.0002	<0.0002	<0.0002
Tb ₄ O ₇	Dy ₂ O ₃	Ho ₂ O ₃	Er ₂ O ₃	Tm ₂ O ₃	Yb ₂ O ₃	Lu ₂ O ₃
<0.0002	<0.0002	<0.0002	<0.0002	<0.0002	<0.0003	<0.0002

实施例 4

萃取剂 0.78M 仲辛基苯氧基取代乙酸 HA-0.07M 2-乙基己基膦酸单 2-乙基己基酯 HB —20%磷酸三丁酯—煤油体系, 氢氧化钠皂化 90%, 其它条件同实施例 1。结果是 Y₂O₃ 纯度 99.99%。

实施例 5

萃取剂 0.78M 仲辛基苯氧基取代乙酸 HA-0.07M 二(2-乙基己基)磷酸 HB—20%磷酸三丁酯—煤油体系，氨水皂化 90%，其它条件同实施例 1。结果是 Y_2O_3 纯度 99.99%。

实施例 6

萃取剂 0.78M 仲辛基苯氧基取代乙酸 HA--0.07M 二(2,4,4-三甲基戊基)磷酸 HB—30%磷酸三丁酯—煤油体系，氨水皂化 90%，其它条件同实施例 1。结果是 Y_2O_3 纯度 99.9%。

实施例 7

萃取剂 0.78M 仲辛基苯氧基取代乙酸 HA--0.07M 二(2,4,4-三甲基戊基)单硫代磷酸 HB—20%磷酸三丁酯—煤油体系，氨水皂化 90%，其它条件同实施例 1。结果是 Y_2O_3 纯度 99.99%。

实施例 8

萃取剂 0.58M 仲壬基苯氧基取代乙酸 HA --0.06 M 2-乙基己基磷酸单 2-乙基己基酯 HB -15%磷酸三丁酯—煤油体系，氨水皂化 90%，其它条件同实施例 1。结果是 Y_2O_3 纯度 99.996%。高纯 Y_2O_3 中稀土杂质含量分析如下：

RE (ug/g)

La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd
5.14	1.54	1.39	3.76	1.61	3.30	1.48
Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
0.37	5.76	2.56	6.91	0.71	4.59	0.56