



# [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200510016682.6

[43] 公开日 2005 年 9 月 21 日

[11] 公开号 CN 1670228A

[22] 申请日 2005.4.5

[21] 申请号 200510016682.6

[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 5625 号

[72] 发明人 李德谦 王香兰 孟淑兰 李 薇

权利要求书 1 页 说明书 5 页

[54] 发明名称 一种添加改良剂的萃取体系分离稀土元素的工艺

[57] 摘要

本发明涉及一种添加改良剂的磷(膦)类萃取体系分离稀土元素的工艺。以一盐基磷(膦)酸或其硫代衍生物为萃取剂,一盐基磷(膦)酸或其硫代衍生物为二(2-乙基己基)磷酸(P204)、2-乙基己基膦酸单2-乙基己基酯(P507)、二(2,4,4-三甲基戊基)膦酸(Cyanex272)、二(2,4,4-三甲基戊基)硫代膦酸(Cyanex301)或二(2,4,4-三甲基戊基)单硫代膦酸(Cyanex302); ROH 作添加剂, R 为 C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub> 的烷基,用烷烃或芳烃作稀释剂,组成 1.0~1.5M 一盐基磷(膦)酸-5~30%ROH-烷烃或芳烃萃取体系,萃取温度 10-35℃,以 0.02M~1.5M 单一或混合的氯化或硝化稀土溶液为料液,料液 pH<6.0;以 0.5~6mol/L 盐酸或硝酸作为反酸;萃余液或反萃液中单一稀土用 EDTA 滴定法测定,混合稀土用等离子体原子发射光谱法测定。

1、一种添加改良剂的萃取体系分离稀土元素的工艺，其特征在于以一盐基磷（膦）酸或其硫代衍生物为萃取剂，浓度为 1.0~1.5M；采用醇类作为添加剂，碳原子数是 C4-C10 的直链或带支链的烷烃，其含量为 5~30% (v/v)；烷烃或芳烃为稀释剂构成萃取体系，萃取温度为 10~35℃；以 0.02M~1.5M 单一或混合的氯化或硝化稀土溶液为料液，料液 pH<6.0；以 0.5~6mol/L 盐酸或硝酸作为反酸。

2、如权利要求 1 所述一种添加改良剂的萃取体系分离稀土元素的工艺，其特征在于，所述萃取剂为一盐基磷(膦)酸为二(2-乙基己基)磷酸(P204)、2-乙基己基磷酸单 2-乙基己基酯 (P507) 或二(2,4,4-三甲基戊基)磷酸(Cyanex272)。

3、如权利要求 1 所述一种添加改良剂的萃取体系分离稀土元素的工艺，其特征在于，所述一盐基磷(膦)酸硫代衍生物为二(2,4,4-三甲基戊基)硫代膦酸(Cyanex301)或二(2,4,4-三甲基戊基)单硫代膦酸(Cyanex302)。

## 一种添加改良剂的萃取体系分离稀土元素的工艺

### 技术领域

本发明属于一种添加改良剂的萃取体系分离稀土元素的工艺,具体的说是一种添加改良剂的磷(膦)类萃取体系分离提纯稀土元素的工艺。

### 背景技术

当前,单一稀土的湿法冶金分离工艺主要用液—液萃取技术,所用萃取体系各有不同。作为稀土的主体分离技术—P507 分离及纯化稀土元素已广泛应用于工业生产。经过长期时间的实践证明, P507 萃取工艺优于 60 年代最先应用于稀土的 P204(HDEHP)流程,但也存在一定的问题。对 P507 而言,主要缺点是:(1)重稀土离子反萃取酸度高,且不完全;(2)Nd/Pr, Gd/Eu, Er/Y, Lu/Yb 等的分离系数  $\beta$  值较小,在 1.4—1.7 之间。

美国专利 U.S. Pat. Nos. 5, 639, 433 公开了袁承业等题为“稀土元素的萃取”的技术。该技术公开了一种使用次膦酸或其盐和另一种磷基化合物形成的萃取剂混合物从酸性溶液中萃取稀土元素的方法。中国专利申请号 96122885.7 公开了一种使用次膦酸或其盐和四烷基铵盐形成的萃取剂混合物从酸性溶液中萃取稀土元素的方法。由此可见,进一步寻找优于 P507 萃取分离稀土元素的新型萃取体系对开发利用

我国丰富的稀土资源具有实际意义。

## 发明内容

本发明的目的是提供一种添加改良剂的萃取体系分离稀土元素的工艺。

本发明是在一盐基磷（膦）酸或其硫代衍生物萃取剂中添加改良剂构成新的分离提纯稀土元素萃取体系。

本发明以  $C_4\sim C_{10}$  一盐基磷（膦）酸或其硫代衍生物为萃取剂，一盐基磷（膦）酸为二（2-乙基己基）磷酸(P204)、2-乙基己基膦酸 2-乙基己基酯（P507）、二（2,4,4-三甲基戊基）膦酸(Cyanex272)、二(2,4,4-三甲基戊基)硫代膦酸(Cyanex301)或二(2,4,4-三甲基戊基)单硫代膦酸(Cyanex302)；这类化合物从矿物酸中萃取稀土元素，原子序数为 57-71 的镧系元素及原子序数为 39 的钇（简写为 RE）时，其萃取能力是按 RE 的原子序数增加而增大，Y 位于 Ho-Er 之间。

本发明采用醇类(ROH)作为添加剂，R 为  $C_4\text{—}C_{10}$  的烷基。ROH 可改善体系的物理现象，消除乳化，更重要的是，ROH 的加入，提高了体系的选择性及反萃能力，克服了酸性磷（膦）类萃取剂反萃困难的问题。用烷烃或芳烃作为稀释剂，使用氯化或硝化稀土为料液，盐酸或硝酸作为洗酸。

本工艺以一盐基磷（膦）酸或其硫代衍生物为萃取剂，浓度为 1.0~1.5M；采用 ROH 作为添加剂，R 为碳数是  $C_4\text{—}C_{10}$  的直链或带支链的烷烃，含量为 5~30% (v/v)；烷烃或芳烃位稀释剂构成萃取体系，萃取温度为  $10\sim 35\text{ }^\circ\text{C}$ ；以 0.02M~1.5M 单一或混合的氯化或硝化稀

土溶液为料液，料液 pH<6.0；以 0.5~6mol/L 盐酸或硝酸作为反酸；  
萃余液或反萃液中单一稀土用 EDTA 滴定法测定，混合稀土用等离子  
体原子发射光谱法测定，得到萃取体系的饱和容量、反萃取酸度及根  
据公式： $D=C_{[RE]O}/C_{[RE]a}$ ，计算 D 值，利用 $\beta=D_{RE2}/D_{RE1}$  计算元素间分  
离系数，确定体系的选择性。

本发明是一项高效，高选择性，易反萃的中重稀土萃取分离工艺。

具体实施方式

实施例 1

实验温度 10~35℃，相比 1:1 条件下，固定水相酸度，以氯化或硝化稀土为料液，料液 pH<6.0；以 P507 作萃取剂，变化 ROH 加入比例，按照物理现象好，萃取效率高，选择性高的要求，确定 ROH 的加入比例，即添加醇的比例 1%—50%（体积百分含量），最优比例为 10%~30%。

实施例 2

实验温度 10~35℃，相比 1:1 条件下，将萃取剂用氯化或硝化稀土料液多次饱和，确定 P507+ROH 萃取体系饱和容量；

添加剂	添加剂含量%	萃取分层时间(分)	萃取分层现象	有机相 [RE] <sub>o</sub> ,M	反萃分层时间(分)	反萃取现相
ROH	0	1.5	正常	0.2402	0.5	正常
	10%	1.5	正常	0.2226	0.5	正常
	15%	1.5	正常	0.2189	0.5	正常
	20%	1.5	正常	0.1960	0.5	正常

	30%	1.5	正常	0.1786	0.5	正常
--	-----	-----	----	--------	-----	----

### 实施例 3

萃取温度  $25 \pm 1^\circ\text{C}$ ，固定水相酸度，选取氯化稀土  $\text{YbCl}_3$ ，相比 1:1 条件下，以 P507 为萃取剂， $C_{\text{P507}}=1.5\text{M}$ ，添加不同比例的甲庚醇作为萃取体系，萃取饱和后，用 1~6 HCl，相比 2:1 反萃萃合物，确定反萃酸度：

HCl[M] \ 反萃率%	P507	P507+10%甲庚醇	P507+20%甲庚醇	P507+30%甲庚醇
1.0477	17.6	27.3	42.3	53.9
1.98679	42.5	52.4	73.1	81.9
3.0566	60.2	78.5	91.9	91.2
3.98055	76.5	85.7	97.3	98.6
4.683	78.8	95.67	99.89	99.90

### 实施例 4

操作步骤同实施例 2，选取硝化稀土饱和萃取剂，用  $\text{HNO}_3$  反萃萃合物，确定反萃酸度：

$C_{\text{HCl(M)}}$	1.03	2.00	2.97	4.00	4.97	6.45
反萃率%	43.33	68.38	75.56	80.65	78.30	70.34

### 实施例 5

实验温度  $10\sim 35^\circ\text{C}$ ，相比 1:1 条件下，选取  $\text{Er}_2\text{O}_3:\text{Tm}_2\text{O}_3:\text{Yb}_2\text{O}_3:\text{Lu}_2\text{O}_3=1:1:1:1$  氯化稀土作料液，萃取平衡后，萃合物用 HCl 或  $\text{HNO}_3$  反萃，反萃液、萃余液中各稀土元素含量用电感耦合等离子体发射光谱分析，根据公式： $D=C_{[\text{RE}]O}/C_{[\text{RE}]a}$ ，计算 D 值，利用  $\beta=D_{\text{RE}2}/D_{\text{RE}1}$  计算元素间分离系数，确定体系的选择性。

$\beta_{RE2/RE1}$ 有机相	$\beta_{Tm/Er}$	$\beta_{Yb/Tm}$	$\beta_{Lu/Yb}$
P507	3.64	2.40	1.81
P507+10%甲庚醇	4.31	3.55	1.78
P507+20%甲庚醇	5.49	3.18	1.67
P507+30%甲庚醇	—	2.9	1.74

在本萃取工艺中稀土元素按正序萃取，重稀土元素间分离系数只有 Yb 与 Lu 略有减小，平均分离系数  $\beta_{z+1/z}$  大于单一 P507 体系，

#### 实施例 6

选取二（2-乙基己基）磷酸(P204)作萃取体系，添加甲庚醇，实施方式同上，确定该体系的饱和容量，反萃酸度及分离系数。实验结果与以 P507 作为萃取剂所得结果基本相同。

#### 实施例 7--9

分别选取二（2,4,4-三甲基戊基）磷酸(Cyanex272)和 二(2,4,4-三甲基戊基)单硫代磷酸(Cyanex302)作萃取体系实施方式同上，确定各体系的饱和容量，反萃酸度及分离系数。实验结果与以 P507 作为萃取剂所得结果基本相同。