

[19]中华人民共和国专利局

[51]Int.Cl.⁴



[12]发明专利申请公开说明书

C22B 59/00

C01F 17/03

B01D 11/04

[11] CN 85 1 01885 A

CN 85 1 01885 A

[43]公开日 1986年9月24日

[21]申请号 85 1 01885

[22]申请日 85.4.1

[71]申请人 中国科学院长春应用化学研究所

地址 吉林省长春市斯大林大街109号

[72]发明人 万雄 戴楨容 王长祥

[74]专利代理机构 中国科学院长春专利事务所

代理人 曹桂珍 宋天平

[54]发明名称 混合稀土元素萃取分离

[57]摘要

发明了一种可用于生产的工艺,处理含有大量重稀土混合物。用2-乙基己基膦酸单2-乙基己基酯为萃取剂,多级溶剂萃取法先从铈-铈分组,然后进行铈、镧、镨分离。得到含Tm、Yb各<0.06%La-Er组稀土、品位>94%Tm、>97%Yb、>99%Lu。

242/8603116/12

北京市期刊登记证第1405号

权 利 要 求 书

1. 一种以 $\text{HEH}(\text{EHP})$ 为萃取剂分组分离混合稀土工艺, 其特征是对以重稀土为主的离子型吸附矿的混合稀土先进行 $\text{Er}-\text{Tm}$ 分组和 Tm 、 Yb 、 Lu 分离, 得到 Tm 、 Yb 含量 $< 0.06\%$ $\text{La}-\text{Er}$ 组稀土、品位 $> 99\%$ Lu , 品位 $> 95\%$ Tm 的富集物和品位 $> 97\%$ Yb 的富集物。

2. 如权利要求 1 所述的工艺其中 $\text{Er}-\text{Tm}$ 分组包括 HNO_3 体系和 HCl 体系, 其分离条件: 料液稀土浓度 $1.40 \sim 1.45 \text{ M/L}$, 游离酸 $0.0001 \sim 0.2 \text{ N}$; 萃取剂 $\text{HEH}(\text{EHP})$ —煤油或 $\text{HEH}(\text{EHP})$ — $\text{HEH}(\text{EHP})$ 铵盐—煤油(有效成份浓度 $1.48 \sim 1.50 \text{ M/L}$ 铵盐浓度 $0.5 \sim 0.53 \text{ M/L}$); 洗酸 HNO_3 体系 $2.3 \sim 2.5 \text{ N}$, HCl 体系 $2.8 \sim 3.1 \text{ N}$; 级数 40 级, 流比: 萃取剂: 料液: 洗酸(体积比) HNO_3 体系 $2.52 : 1.44 : 0.6$ HCl 体系 $3 : 1.2 : 0.5$ 。

3. 如权利要求 1 所述的工艺分离 Tm 条件: 有机料液浓度 $0.08 \sim 0.085 \text{ M/L}$; 萃取剂 $\text{HEH}(\text{EHP})$ —煤油有效成份浓度 $1.48 \sim 1.52 \text{ M/L}$; 洗酸 $3.4 \sim 3.5 \text{ NHCl}$ 从进料级加入水调节萃取段酸度; 级数 36 级; 流比: 萃取剂: 料液: 水: 洗酸 = $9 : 30 : 5 : 7$ 。

4. 如权利要求 1 所述的工艺, 其中 $\text{Yb}-\text{Lu}$ 分离工艺条件: 料液稀土浓度 $0.6 \text{ MPH}2-4$; 萃取剂 $\text{HEH}(\text{EHP})$ — $\text{HEH}(\text{EHP})$ 铵盐—煤油有效成份浓度 $1.48 \sim 1.5 \text{ M/L}$ 铵盐浓度 $0.5 \sim 0.53 \text{ M/L}$; 反酸

5.3 NHCl ; 洗酸用部分反液代替, 级数48级, 反萃7级; 流比: 萃取剂: 料液: 洗酸: 反酸为32:5:6:12.

5. 如权利要求第1、2、3、4所述的工艺E_r-T_m分组、T_m的分离和Y_b-Lu既可串连构成一个工艺流程作为含大量重稀土物料全分离流程的前部分, 也可以各自独立存在, 也可以由前二者和后二者结合构成工艺流程, 处理由其他矿物原料(独居石、褐钇钪矿、磷钇矿)得到的组成类似的相应富集物。

混合稀土元素萃取分离

本发明属于稀土分离湿法冶金工艺，用2-乙基己基膦酸单2-乙基己基酯(记为 $\text{HEH}(\text{EHP})$)为萃取剂，多级分馏萃取法从含有大量重稀土物料中进行 $\text{Er}-\text{Tm}$ 分组和 $\text{Tm}、\text{Yb}、\text{Lu}$ 分离。

$\text{HEH}(\text{EHP})$ 与常用的萃取剂二(2-乙基己基)磷酸(D_2EHPA)比较，具有酸度低、反萃容易、不易乳化等特点，更适于处理重稀土物料。有机化学1982年4期268页曾报导用 $\text{HEH}(\text{EHP})$ 回流萃取分离镨。使用独居石和褐钇钇矿稀土经离子交换得到的 $\text{Tm}、\text{Yb}、\text{Lu}$ 富集物为原料，没有涉及萃取分组和 $\text{Tm}、\text{Yb}$ 分离。与本发明使用同一矿物原料进行分组的类似工作是我们发表在《稀土化学论文集》(科学出版社出版P20—29 1982)的工作。但其分组顺序是从 $\text{Nd}-\text{Sm}$ 开始，然后进行 $\text{Gd}-\text{Tb}、\text{Er}-\text{Tm}$ 分组。所以进料浓度低 处理量小，萃取剂用量大，不宜工业规模生产，尤其在 $\text{Er}-\text{Tm}$ 分组之后有机相 $\text{Tm}-\text{Lu}$ 组稀土浓度 $<0.2\text{g/L}$ ，进一步分离 $\text{Tm}、\text{Yb}、\text{Lu}$ 实际上是不可能了。

日本专利昭54—93672，昭57—198227、昭58—84118也用 $\text{HEH}(\text{EHP})$ 萃取分离稀土，但都没有涉及 $\text{Er}-\text{Tm}$ 分组和 $\text{Tm}、\text{Yb}、\text{Lu}$ 分离工艺。昭58—84118提出多级按比例加碱法，中和萃取段的酸度，改善分离效果。本发明采用萃取剂中引入铵盐或者从进料级加入稀释水的办法调整酸度比其简单些。昭57—198227提出引用部分反萃液经碱中和处理后代替洗酸，本发明分离 Lu 部分也采用同样的方式但反萃液未经任何处理。

本发明的目的是针对以重稀土为主离子型吸附矿的混合稀土，研究适合于工业生产的工艺流程。从这种含有大量重稀土物料中先进行 $\text{Er}-\text{Tm}$

分组和 Tm、Yb、Lu 分离，作为这种物料全分离流程第一部分。

原料是以重稀土为主的离子型吸附矿分离钇以后所得混合稀土，组成见表 1。

表 1 混合稀土组成

RE 含量% NO	La ₂ O ₃	CeO ₂	Pr ₆ O ₁₁	Nd ₂ O ₃	Sm ₂ O ₃
料 1	248	0.60	257	1251	100
料 2	229	058	244	1262	10.1

	Eu ₂ O ₃	Gd ₂ O ₃	Tb ₄ O ₇	DY ₂ O ₃	HO ₂ O ₃
料 1	0.05	17.19	3.71	2231	3.13
料 2	0.10	17.38	3.77	223	3.14

	Er ₂ O ₃	Tm ₂ O ₃	Yb ₂ O ₃	Lu ₂ O ₃	Y ₂ O ₃
料 1	9.51	1.55	11.63	1.44	1.31
料 2	9.58	1.57	11.69	1.40	1.15

本发明工艺流程如图(1)所示，共分三步：

1. Er-Tm 分组
2. 分离 Tm
3. Yb-Lu 分离

先从 Er-Tm 分组是基于以下两点：(1)重稀土中 (Tb-Lu) 每两相邻元素间分离因数以 Er-Tm 最大。(2) HEH(EHP) 萃取容量小而原料中 Tm-Lu 含量低，先从 Er-Tm 分组避免了有机相负担过重。所以本发明的工艺可以采取高浓度稀土料液进料 ($250 \sim 300 \text{ g/L}$) 并获得浓度较高的出口萃余液 ($140/160 \text{ g/L}$) 和出口萃取液 ($14 \sim 24 \text{ g/L}$)，对下步分离十分有利，同时萃取剂和酸的用量也有明显降低，所以先从 Er-Tm 分组是本发明特点之一。

本发明使用萃取剂有效成份为 HEH(EHP) ，分子式为 $\text{RO} \begin{matrix} \text{R} > \text{P} \\ \text{O} \\ \text{OH} \end{matrix}$ ， R 为 2-乙基己基，萃取剂构成 HEH(EHP) —煤油或 HEH(EHP) — HEH(EHP) 铵盐—煤油，铵盐的引入是为了降低萃取段水相酸度提高稀土分配比和分离因数，得到酸度较低的出口萃余液，以利于进一步分离。

本发明使用的料液：第一步 Er-Tm 分组料液来自分离钇工序，可以是稀土 HCl 溶液或 HNO_3 溶液，稀土浓度 $250 \sim 300 \%$ ，游离酸 $0.0001 \sim 0.2\text{N}$ ，第二步之料液是含 Tm-Lu 有机料液，是 Er-Tm 分组出口萃取液，稀土浓度 $13 \sim 24 \text{ g/L}$ ，第三步料液可直接用第二步出口萃取液，也可以反萃后经过处理（如碱沉淀—酸溶或离子交换膜渗析酸）得到镨镱富集物盐酸溶液，稀土浓度 $80 \sim 130 \text{ g/L}$ $\text{PH} = 1 \sim 4$ 。

本发明使用洗酸是浓度 $2 \sim 6 \text{ N}$ 硝酸或盐酸或者用部分反萃液代替洗酸，后者是为了提高产品纯度和减少酸耗。

本发明萃取段水相酸度调整方法包括以下三种(1)不作任何调整。

(2)从进料级加入一定量稀释水 (3)萃取剂中加入铵盐。

本发明每步萃取分离是在混合澄清槽中进行，或者用分液漏斗进行模拟。萃取剂从第1级加入，洗酸从最后一级(第 $m+n$ 级)加入，待分离之稀土料液从中间第 m 级加入。1— m 级为萃取段， m —($m+n$)级为洗涤段。萃取剂从第1级流向第($m+n$)级逐级与水相接触，易萃稀土组份优先萃到有机相，洗酸在洗涤段将共萃到有机相的难萃组分洗涤下来，最后含易萃组份有机相从($m+n$)级流出。欲要从有机相得到易萃组份稀土须在反萃槽中用较高浓度矿物酸(反酸)反萃到水相。料液和洗酸流动方向与萃取剂相反，难萃组份留在水相中作为萃余液从第1级流出。

通过分三步萃取分离，得到 RE_2O_3 浓度为 $140-160\text{ g/L}$ $La-Er$ 组硝酸溶液或盐酸溶液 T_m 和 y_b 含量均 $<0.06\%$ ，供分离 Er 用。得到品位 $93-94\%$ T_m 富集物，收率 $95-97\%$ ，供色层提取高纯 T_m 用，得到品位 97% y_b ，收率 $>95\%$ 供色层提取高纯 y_b 用。得到 $>99\%$ Lu 收率 $85-90\%$ 作为产品或提纯用。本工艺具有进料浓度高、处理量大、萃取剂用量少等特点，适于工业规模生产。

本工艺流程三步串联构成的流程，可作为处理以重稀土为主的离子型吸附矿全分离流程第一部分，当然也适用于处理其他含大量重稀土物料，如从独居石、褐钇钨矿、磷钇矿得到的组成相近的重稀土富集物。

本工艺包括之三步均可单独存在、或者(1)—(2)，(2)—(3)两两结合构成独立工艺，处理由其他方法得的重稀土富集物 T_m 、 y_b 、 Lu 富集物、 y_b-Lu 富集物。

附图说明

图： $Er-Tm$ 分组 T_m 、 y_b 、 Lu 分离工艺流程

1—Er—T_m 分组萃取装置

- 1—1 : 进料液 1—2 : 进萃取剂
- 1—3 : 进洗酸 1—4 : 出萃余液 (L_a—Er 组)
- 1—5 : 出萃取液 (T_m—Lu 组)

2—分离 T_m 萃取装置

- 2—1 : 反萃装置 2—2 进料液
- 2—3 : 进萃取剂 2—4 进洗酸
- 2—5 : 进反酸 2—6 出萃余液 (T_m)
- 2—7 : 出萃取液 2—8 出反液 (y_b·Lu)
- 2—9 : 出反萃后有机相

3—y_b·Lu 分离萃取装置

- 3—1 : 反萃装置 3—2 进料液
- 3—3 : 进萃取剂 3—4 进洗酸 (用部分反液代替)
- 3—5 : 进洗液 3—6 出萃余液 (y_b)
- 3—7 : 出萃取液 3—8 出反液 (Lu)
- 3—9 : 出反萃后有机相

实例一

Er—T_m 分组 (HNO₃ 体系)

从分离钇工序得到低钇混合稀土硝酸溶液 R_E 浓度 1.39—1.45 M/L, 游离酸 0.1—0.2 N, 稀土成份如表 1 之料 1, 萃取剂为 H₂H(EHP) — 煤油, 有效成份 1.48—1.52 M/L; 洗酸 2.3—2.5 N HNO₃, 使用混合室为 3×3×6 cm 混合澄清槽。料液从第 20 级加入流量 1.40—1.44 mL/分, 萃取剂从 2 级加入流量 2.52 mL/分, 洗酸从第 39 级

加入流量 $0.6 \text{ mL}/\text{分}$ 。萃余水相从第1级流出，萃取液从第39级流出，达到平衡后萃余水相为 $L_a - E_r$ 稀土，浓度 $\sim 150 \text{ g}/\text{L}$ ， T_m 和 y_b 含量 $< 0.05\%$ 可供分离 E_r 用，萃取液为 $T_m - L_u$ 组稀土，浓度 $\sim 22 \text{ g}/\text{L}$ ， $E_r 2O_3$ 含量 $< 0.1\%$ y_2O_3 含量 $< 0.05\%$ ，供本流程第二步分离 T_m 使用。

实例二

$E_r - T_m$ 分组 (HCL 体系)，从分离钇工序得到混合稀土盐酸溶液作为料液，稀土浓度 $260 \sim 275 \text{ g}/\text{L}$ ， $\text{PH}=2-4$ ，组成如1料2；萃取剂为 $HEH(EHP)$ —煤油，有效成份浓度， $1.48 - 1.52 \text{ M}/\text{L}$ 。萃取剂、料液、洗酸进液位置同实例一。流量分别为 $3 \text{ mL}/\text{分}$ 、 $0.5 \text{ mL}/\text{分}$ 。达到平衡后出口萃余液得 ($L_a - E_r$) 组稀土，浓度 $150 \sim 154 \text{ g}/\text{L}$ ， T_m 和 y_b 含量 $< 0.06\%$ ，出口萃取液为 ($T_m - L_u$) 组稀土浓度 $13 \sim 16 \text{ g}/\text{L}$ ， E_r 含量 $< 1\%$ ， y_2O_3 含量 $< 0.03\%$ 。

实例三

分离 T_m

试验用分液漏斗模拟，每个分液漏斗代替混合澄清槽的一级。

料液是含 T_m 、 y_b 、 L_u 的有机相，从实例一或二任何一种方法得到，本例用有机料液稀土浓度为 $0.084 \sim 0.085 \text{ M}/\text{L}$ ，从第18级加入每次 30 mL ；萃取剂为 $HEH(EHP)$ —煤油，有效成份浓度 $1.48 - 1.52 \text{ M}/\text{L}$ ，从第1级加入每次 9 mL ；洗酸为 $3.4 \sim 3.5 \text{ NHC}$ ，从36级加入每次 7 mL ；为了调整水相酸度从18级加入稀释水，每次 5 mL 振荡10分钟，然后每级水相往低级号移动，有机相往高级号移动，萃余水相从第1级放出，萃取液从第36级放出。如此反复操作，直至达到平衡，从萃余水相得 T_m 富集物，稀土浓度为 $0.021 \text{ M}/\text{L}$ ， T_m

品位~94%，含Yb < 0.6%。从萃取液得Yb-Lu富集物含Tm < 0.3%可直接作为分离Yb-La有机料液，也可以经反萃和中间处理后得到下步分离Yb-Lu盐酸溶液。

实例四

Yb-Lu分离（水相进料）

用分液漏斗模拟，操作与实例三相同，料液从实例三得到 RECl_3 浓度 0.60M/L PH2-4，从第20级加入每次 5ml ；萃取剂为HEH(EHP)-HEH(EHP)铵盐-煤油，有效成份浓度 $1.48\sim 1.52\text{M/L}$ ，铵盐浓度 $0.5\sim 0.54\text{M/L}$ ，从第一级加入每次 $31\sim 33\text{ml}$ ，铵盐是在搅拌情况下加入浓氨水制备；洗酸用反萃段之反萃液代替，从48级加入每次 6ml ；萃取液从第49级流入反萃段反萃，反酸用 53N HCl 从56级加入每次 12ml/分 。达到平衡后从出口萃余液得Yb富集物品位>97%（含Lu < 1.7%）出口反萃液得Lu，纯度>99%。

说明书附图

