

[19] 中华人民共和国专利局

[51] Int.Cl.⁴

C01F 17/00
C22B 59/00



[12] 发明专利申请公开说明书

[11] CN 86 1 07455 A

CN 86 1 07455 A

[43] 公开日 1988年5月11日

[21] 申请号 86 1 07455

[22] 申请日 86.10.29

[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 沈春雷 谢延芬

[74] 专利代理机构 中科院长春专利事务所

代理人 曹桂珍 宋天平

[54] 发明名称 溶剂萃取分组分离提纯钆

[57] 摘要

本发明是氯化 HEH(EHP) 溶剂萃取分组分离提纯钆的工艺。用氯化度 20—45% 的 1—1.7M HEH(EHP)—煤油；洗涤液 0.8—1.5N 和 2—3N HCl，反萃液 2—3N HCl。

对含以重稀土为主的离子吸附型稀土矿经 Gd—Tb 分组后的萃余水相 La—Gd 的(其中 Tb+Dy < 0.02%) 溶液或类似稀土组成进行 Nd—Sm, Eu—Gd 分组分离, 其溶液浓度为 0.2—0.4M, pH2—3, 氯化物水溶液进行多级多段逆流分馏萃取和多级逆流反萃。

881A01624 / 17-52

(BJ) 第 1456 号

权 利 要 求 书

1.一种以氯化 HEH(EHP) 溶剂萃取分组分离提纯钷的工艺流程,其特征是对以重稀土为主的离子吸附型稀土矿经 Gd - Tb 分组之后的 La - Gd 富集物的氯化物水溶液为原料液,浓度为 0.2 ~ 0.4 N, PH 2 - 3, 洗涤液为 0.8 ~ 1.5 N 进行 Nd - Sm 分组,其流比为萃取剂:料液:洗涤液 = (6 - 8) : (7 - 10) : 1, 以萃入有机相的 Sm Eu、Gd 有机相溶液为料液、洗涤液为 2 - 3N HCl, 进行 Eu-Gd 分离,其流比为萃取剂:有机料:洗涤液 = (2.5 - 3) : (2 - 3) : 1, 以含 Gd 的有机相溶液为料液反萃酸为 2 - 3 N HCl 流比为有机相:反萃酸 = (3 - 6) : 1.

2.如权利要求 1 所述的工艺流程,其特征是该流程即可用于以重稀土为主的离子吸附型稀土矿的 Nd - Sm, Eu - Gd 的分离,同时也可用于相同组成的混合稀土为原料的 Nd - Sm, Eu - Gd 的分组分离.

溶剂萃取分组分离提纯钆

本发明属于湿法冶金溶剂萃取。

已有人对氟碳铈镧—独居石混合矿采用 HEH (EHP) 盐酸体系进行萃取分离。进行 Nd—Sm、Ce—Pr 和 La—Ce 分组分离或轻、中稀土全萃取连续分离。其 Nd—Sm 分组萃入有机相的稀土占总分离稀土的 2—6%，Eu—Gd 分离的原料组成比为 $\text{Eu}:\text{Gd} = 1:1.4$ (两元) 的氯化物水溶液作为萃取进料液，萃取后得纯度大于 99.5% Gd_2O_3 ， Eu_2O_3 收率大于 97%。藤本明弘，金古次雄等 (公开特许公报昭 54—93672；昭 57—198227；昭 58—84118) 使用 HEH (EHP) 对独居石、磷钇矿等进行稀土分离方法研究。对 Sm、Eu、Gd 硝酸体系进行 Sm—Gd 分离。其 Gd 的损失率达 6% (占原料的百分含量)。原料液是以水相溶液进料。特别对用以调节水相酸度的碱的加入方式及其效果作了研究。提出单口导入碱方式改为分割成多个口不同的导入方式。

李德谦等人对含以重稀土为主的离子吸附型稀土矿的氯化物水溶液进行 Nd—Sm 分组，分组后萃入有机相的稀土占总分离稀土 73%，还进行以水相进料的 Sm—Gd 分离得 99% 的 Gd_2O_3 。(稀土化学论文集，科学出版社 1982，第 20—29 页) 本发明对含以重稀土为主的离子吸附型稀土矿的氯化物水溶液进行 Nd—Sm 分组，萃入有机相的稀土占总分离的 50% 左右，以 Nd—Sm 分组后的含 Sm、Eu、Gd 的有机相溶液作为料液，进行 Eu—Gd 分离提纯 Gd，其 $\text{Eu}:\text{Gd} = 1:47$ 这样省掉萃入有机相的稀土反萃和调酸二步骤，达到连续萃取分离。

本发明使用的以重稀土为主的离子吸附型稀土矿不同于氟碳铈镧—独居石混合矿。独居石矿，磷钇矿等的稀土组成，它们的含量亦相差甚大，因此针对不同稀土矿的组成和不同要求，就必须提出一个与它相适应的合理的萃取工艺流程。

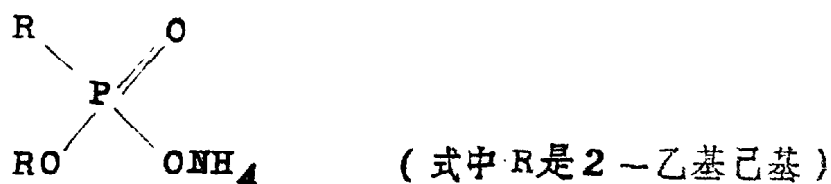
本发明的目的是针对含以重稀土为主的离子吸附型稀土矿经 Gd—Tb 分组后的萃余水相 La—Gd 富集物，用氯化 HEH(EHP) 进行 Nd—Sm 和 Eu—Gd 分组分离，得到纯度大于 99.9% 的 Gd_2O_3 和纯度大于 96% 的 Sm_2O_3 ，Eu 全部富集在 Sm 中。同时得到 La—Nd 富集物。

本发明用氯化 HEH(EHP) 可以使 Nd—Sm 间分离因数由未氯化时 2—5 提高到 10 左右。因此第一步分组从 Nd—Sm 开始，Nd—Sm 分组萃入有机相的稀土占总分离稀土的 50% 以上，经 Nd—Sm 分组后的含 Sm、Eu、Gd 的有机相溶液作为萃取进料液。进行 Eu—Gd 分离。提纯 Gd，在萃取过程中萃入有机相的稀土离子与酸性磷酸酯中 H^+ 进行交换，使水相中酸度不断升高，影响进一步萃取分离，为维护在一定分离因数条件下萃取分离，就必须加入碱，以便维持水相酸度在一定范围。本发明氯化 HEH(EHP) 把单口或双口导入碱方式改为与萃取剂导入口合并为一，这样既减少了设备，又便于操作。氯化 HEH(EHP) 除了提高萃取分离因数之外，由于铵离子取代了 H^+ ，使水相的酸始终保持一定水平，稀土离子与铵离子进行交换，这样提高了有机相的操作容量，萃取段中各级稀土离子浓度变化平缓使操作更易进行。为达到更佳分离目的，必须使用矿物酸作洗酸，把多余萃入有机相的稀土洗下来，起到分馏作用，以达到预期的满意分离效果。

本发明用含以重稀土为主的离子吸附型稀土矿的氧化物经 Gd—Tb 分组后的富集物的氧化物组成如下：La—Nd 372—4346 Sm—Gd 58—61；Tb < 0.01；Dy < 0.01。用盐酸溶解制得 0.2—0.4M 稀土氯化物水溶液 PH2—3 或者直接用 Gd—Tb 分组后萃余水相的 La—Gd（其中杂质 Tb+Dy < 0.02）氯化物水溶液为原料液。萃取、加料、洗涤、反萃段诸单元构成的多级多段逆流分馏萃取进行 Nd—Sm、Eu—Gd 分

组分离, 和在一个混合搅拌池中氨化 HEH(EHP)。在萃取和洗涤段两端分别加入氨化 HEH(EHP) 和洗涤液, 于首尾之间加料级中加入含混合稀土原料水溶液, 两端分别流出含萃余稀土的水溶液和含萃入稀土的有机相溶液, 然后该有机相溶液进入下一萃取洗涤单元作为原料液进一步萃取分离。萃取后的有机相导入反萃段的一端, 另一端导入反萃液, 两端分别流出已分离的稀土水溶液和萃取剂 HEH(EHP), 该 HEH(EHP) 导入混合搅拌池和一定量浓氨水相混合得到可继续使用的氨化 HEH(EHP) (流程图见图 1)。

本发明使用氨化 HEH(EHP) 为萃取剂, 其一般式



把与水不相混溶的 HEH(EHP) (2-乙基己基膦酸单 2-乙基己基酯) 以煤油为稀释剂, 在 1-1.7 M HEH(EHP)-煤油中加入一定量浓氨水溶液制得氨化度为 HEH(EHP) 的 20-45% 的氨化 1-1.7 M HEH(EHP)。

本发明使用 0.8-1.5 N 和 2-3 N HCl 作洗涤液以及 2-3 N HCl 作反萃液。

本发明使用以重稀土为主的离子吸附型稀土矿混合稀土氧化物 La-Gd 富集物配制成 0.2-0.4 M 稀土氯化物水溶液为原料液, pH 2-3, 用氨化度为 20-45% 的 1-1.7 M HEH(EHP)-煤油为萃取剂, 洗涤液 0.8-1.5 N HCl, 进行 Nd-Sm 分组, 其流比为萃取剂: 料液: 洗涤液 = (6-8) : (7-10) : 1, 经多级逆流分馏萃取得萃余水相 La-Nd, 以萃入有机相的 Sm、Eu、Gd 有机

相溶液为料液，用 20—45% 氯化 1—1.7M HEH(EHP) —煤油作萃取剂，洗涤液为 2—3 N HCl，进行 Eu—Gd 分离提纯 Gd，其流量比萃取剂：有机料：洗涤液 = (2.5—3) : (2—3) : 1，经多级逆流分馏萃取得纯度大于 96% Sm_2O_3 ，萃入有机相的 Gd 溶液用 2—3 N HCl 反萃酸，进行多级逆流反萃，其流量比有机相：反萃酸 = (3—6) : 1 得到纯 Gd。

本发明经 Nd—Sm 分组后萃余水相 La—Nd 中 $\text{Sm} < 0.05\%$ ，萃入有机相的 Sm—Gd 中的 $\text{Nd} < 0.05$ ，含 Sm、Eu、Gd 的有机相溶液进行 Eu—Gd 分离得纯度 $> 99.9\%$ Gd_2O_3 和纯度 > 96 的 Sm_2O_3 。Eu 富集在 Sm 中。本发明在工厂中可以得到实施。同时本发明即可用于以重稀土为主的离子吸附型稀土矿的 Nd—Sm，Eu—Gd 的分离，同时也可用于相同组成的混合稀土为原料的 Nd—Sm、Eu—Gd 的分组分离。

本发明附图 1 说明(1)氯化 HEH(EHP)；(2)浓氨水溶液；(3)反萃后有机相 HEH(EHP)；(4)含混合稀土原料液 (La—Gd) (5)(5) 洗涤液和反萃酸(6)含 Sm、Eu、Gd 有机相溶液；(7)含纯度 $> 96\%$ 的 Sm 萃余水溶液；(8)含纯度 $> 99.9\%$ 的 Gd 有机相溶液；(9)纯度 $> 99.9\%$ 的含 Gd 水溶液；(10)含有 La—Nd 的萃余水溶液。

实现本发明的实例如下：

实例 L 以稀土氧化物组成 La5.91，Pr5.71，Nd29.79，Sm21.7，Eu0.11，Gd30.07、Tb0.11，Y0.13 的氯化物水溶液，其浓度 0.2—0.4M，PH 2—3，用 34—36% 氯化 1.5 M HEH(EHP) —煤油为萃取剂，洗涤液为 0.9—1.3 N HCl，流比为有机相：料液：洗酸 = 7 : 7 : 1 经 18 级逆流分馏萃取，结果得萃余水相 La—Nd 中 $\text{Sm} < 0.05\%$ ，萃入有机相的 Sm、Eu、Gd 中 $\text{Nd} < 0.05\%$ 。

实例 2，以含稀土氧化物组成为 $\text{Sm}39$ ； $\text{Eu}04$ ； $\text{Gd}60.5$ ； $\text{Tb}001$ ； $\text{Dy}001$ 的有机相浓度为 $0.09-0.14\text{M}$ ，洗涤液为 $2.2-2.5\text{N}$ HCl ，用氨化度 $34-36\%$ 的 1.5MHEH (EHP)—煤油，流比为有机相：有机料：洗涤液 = $2.8:2.1:1$ ，在 50 级逆流分馏萃取分离，得萃余水相中纯度大于 96% 的 Sm_2O_3 ， Eu 全部富集于 Sm 中，其萃入有机相的 Gd 纯度大于 99.9% 。

实例 3，含纯度大于 99.9% 的 Gd 有机相溶液，浓度为 $0.02-0.04\text{M}$ ，用 $2-2.5\text{N}$ HCl 为反萃液，在 6 级分液漏斗中进行反萃串级，以流比为有机相：反萃液 = $5:1$ ，得纯度大于 99.9% 的 Gd 水溶液。

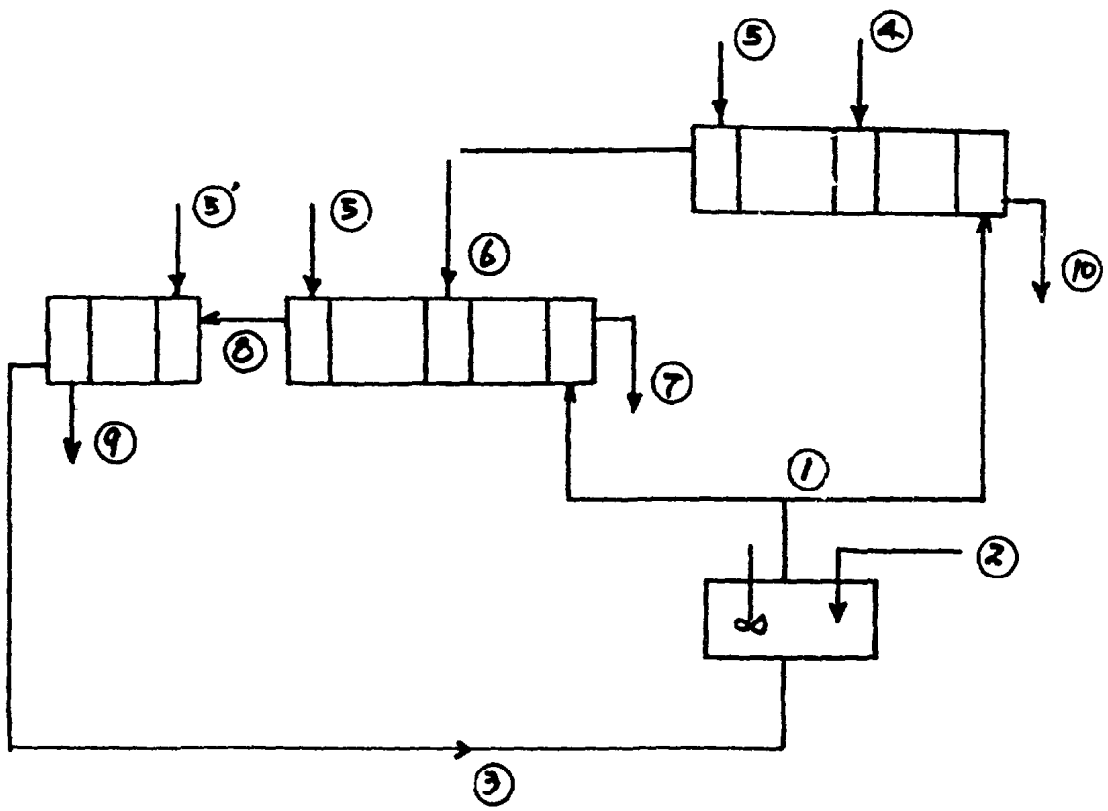


图 1.