

[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 99118261.8

[43] 公开日 2001 年 3 月 21 日

[11] 公开号 CN 1288069A

[22] 申请日 1999.9.11 [21] 申请号 99118261.8

[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 159 号

[72] 发明人 李德谦 孟淑兰 叶伟贞 王忠怀
金慕军 马根祥 陆 军

[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

权利要求书 2 页 说明书 6 页 附图页数 0 页

[54] 发明名称 液-液萃取分离高纯钇工艺

[57] 摘要

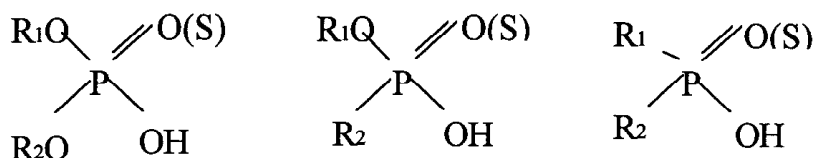
本发明涉及一种液-液萃取分离高纯钇工艺。以含钇混合稀土或钇富集物制得的氧化稀土或硝酸稀土溶液为料液,以 HAB-ROH-烷烃或芳烃组成有机相, HAB 由 HA+HB 组成, HA 为仲辛基苯氧基取代乙酸, HB 为一盐基磷(膦)酸如 P204、P507、Cyanex272、302 等, HCl 或 HNO₃ 为洗涤液和反萃液, 进行钇与其它稀土(Ⅲ)的萃取分离。经过多级分馏萃取, 可获纯度达 99.99%, 收率 > 95% 的高纯氧化钇产品。本工艺具有高效、简便、并且适应各种品位的含钇混合稀土或富集物分离。

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

知识产权出版社出版

权 利 要 求 书

1.一种液-液萃取分离高纯钇工艺,其特征在于以含钇混合氯化稀土或硝酸稀土为料液,其组成为 La-Gd 5~40%(重量百分数,下同), Tb-Lu 15~25%, Y 80~35%; 稀土浓度 0.3~2.0M, pH 2~4; 萃取剂为 HAB, 它是由 HA 和 HB 组成, HA 是仲辛基苯氧基取代乙酸, HB 为一盐基磷(膦)酸或其单硫代衍生物,它包括如下结构:



式中 R_1, R_2 为直链或支链的烷基, R_1, R_2 可以相同,也可不同;在 HAB 中 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 HAB 的添加剂, R 为 $\text{C}_5\text{-C}_{10}$ 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;萃取剂为 0.4~1.0M HAB-10~25%v/v ROH - 烷烃或芳烃, HAB 的皂化率为 60~90%;用上述有机相从含钇混合稀土料液中进行钇(III)与其它三价稀土的萃取分离,有机相、料液、洗酸的流比为 3~10:1:0.4~3,洗液为 1~5M 盐酸或硝酸,反萃液为 2~5M 盐酸或硝酸。

2.如权利要求 1 所述的萃取分离高纯钇工艺,其特征在于所述磷酸为二(2-乙基己基)磷酸(P204)。

3.如权利要求 1 所述的萃取分离高纯钇工艺,其特征在于所述膦酸为 2-乙基己基膦酸单 2-乙基己基酯(P507)。

4.如权利要求 1 所述的萃取分离高纯钇工艺,其特征在于所述膦酸为二(2,4,4-三甲基戊基)膦酸(Cyanex272)。

5.如权利要求 1 所述的萃取分离高纯钇工艺,其特征在于所述磷酸为二(2-乙基己基)单硫代磷酸。

6.如权利要求 1 所述的萃取分离高纯钇工艺,其特征在于所述膦酸为二(2,4,4-三甲基戊基)单硫代膦酸(Cyanex302)。

7.如权利要求 1 所述的萃取分离高纯钇工艺,其特征在于所述混合醇为甲庚醇。

8. 如权利要求 1 所述的萃取分离高纯钇工艺, 其特征在于所述混合醇为异戊醇。

9. 如权利要求 1 所述的萃取分离高纯钇工艺, 其特征在于所述萃取剂 HB 的加入量为零。

说明书

液-液萃取分离高纯钇工艺

本发明属于一类湿法冶金稀土金属分离工艺，具体地说是液-液萃取分离高纯钇。

钇与镧系元素常共存于矿物中，它们的化学性质很近似，人们称钇(原子序数为 39)、镧系元素(原子序数为 57—71)和铈(原子序数为 21)为稀土元素(RE)。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。当前，高纯钇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，但广泛应用的则是环烷酸体系。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 > 98% 纯度 > 99.99% 高纯 Y_2O_3 。生产实践表明，由于环烷酸为石油中的付产物，组成复杂，长期使用后，萃取剂的成份起变化，需要在较高 pH 值下萃取稀土，易产生乳化；由于 β_Y^{Ln} 小只有 1-1.4，受温度影响，有时 $\beta_Y^{Ln} < 1$ ，只能用在含 $Y_2O_3 > 60%$ 的重稀土混合物等缺点。实际上除环烷酸体系外，还辅以另一萃取体系生产荧光级 Y_2O_3 。

叶伟贞等在题为“分离稀土金属的萃取剂”申请号 93112500.6 中公开了一类分子式为 $ROCH_2COOH$ 的烃氧基取代乙酸作为分离稀土金属的羧酸型萃取剂。这类新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生产中的羧酸型新萃取剂。该发明推荐用仲辛基苯氧基取代乙酸(以下用 HA 表示)展示了 HA 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)。La-Y 分离系数 β_Y^{Ln} 达到 3.0~4.9，明显优于环烷酸，而最低的 β_Y^{Ln} 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。

本发明的目的是提供一种液-液萃取分离高纯钇工艺。该工艺提出一类 HAB 作为从混合稀土中分离钇的双溶剂萃取体系。

本发明的 HAB 双溶剂萃取剂是由 HA 和 HB 组成, 前者就是叶伟贞等人提出的仲辛基苯氧基取代乙酸。而 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, 其萃取反应属阳离子交换反应, 但在高水相酸度下可能为溶剂化络合反应, 通常不在分离工艺研究范围内。在 HB 类萃取体系中, Y 的萃取能力均低于 Er、Tm、Yb、Lu。其分离系数 β_Y^{Ln} 为:

Ln	Er	Tm	Yb	Lu
β_Y^{Ln}	1.4~1.8	3.5~4.5	10~15	17~25

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 $\bar{\beta}_{LnY} > 2.5$ 。HAB 体系保持了 HA 体系中 Y 与轻 Ln 分离系数高于环烷酸的优点, 克服了 HA 体系中 Y 与重 Ln(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。皂化 HAB 萃取 RE(III)的反应如下:

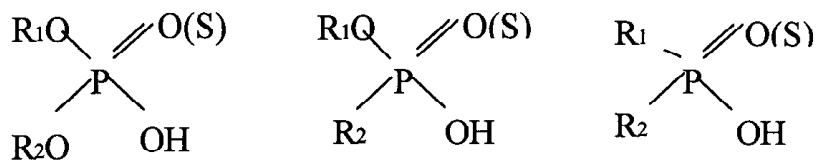


式中 $M^+ = NH_4^+$ 或 Na^+ , (AB) $^-$ 代表 HAB 的阴离子, (O) 代表有机相, 未加脚注者为水相。本发明采用混合醇 ROH 作为 HAB 体系的添加剂, ROH 可改善 HAB 体系的物理现象和提高萃取容量, 用烷烃或芳烃作为稀释剂, 组成 HAB-ROH-烷烃或芳烃萃取剂体系。

基于上述原理本发明提出了 HAB 双溶剂从各种含钇混合稀土或钇富集物中萃取分离高纯钇的工艺, 得到 Y_2O_3 纯度达 99.99%。收率 >95%。HAB 工艺优于相同条件下的环烷酸萃取工艺, 具有高效、简便、并且适应各种品位的含钇混合稀土或富集物分离。

本发明萃取分离高纯钇工艺, 是以含钇混合氯化稀土或硝酸稀土为料液, 其组成为 La-Gd 5-40%(重量百分数, 下同), Tb-Lu 15~25%, Y 80~35%; 稀土浓度 0.3~2.0M, pH 2~4。

萃取剂为 HAB, 它是由 HA 和 HB 组成, HA 是仲辛基苯氧基取代乙酸。而 HB 则是一盐基磷(膦)酸或其单硫代衍生物, 它包括如下结构:



式中 R_1, R_2 为直链或支链烷基。 R_1, R_2 可以相同, 也可不同。在 HAB 中 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 HAB 的添加剂, R 为 $C_5 \sim C_{10}$ 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。萃取剂为 0.4~1.0M HAB-10~25%v/v ROH-烷烃或芳烃, HAB 的皂化率为 60~90%。用上述有机相从含钇混合稀土料液中进行钇(III)与其它三价稀土的萃取分离。有机相、料液、洗酸的流比为 3~10:1:0.4~3, 洗液为 1~5M 盐酸或硝酸。反萃液为 2~5M 盐酸或硝酸。

本工艺采用分馏萃取, 逆流反萃取方式在分液漏斗或小型箱式混合澄清器中进行, 萃取段级数为 10~30 级, 洗涤段级数为 8~25 级。分馏萃取混合时间为 3~10 分钟, 澄清时间为 10~20 分钟。逆流反萃取为

5~10级, 负载有机相、反萃液流比 5~12:1。实验温度为 10~35°C。

本发明通过以下实施例进一步阐述。

实施例 1:

萃取剂 0.75M HA-0.10M P507-20%甲庚醇-煤油氯化 85%, 氯化稀土料液 1.0M 其中 Y 61%, Tb-Lu 22.5%, La-Gd 16.5%, 洗酸 2.0M HCl, 反酸 2.0M HCl 流比为有机相: 料液: 洗酸: 反酸 = 9:1:2.6:1。经 40 级分馏萃取、逆流反萃其中 24 级萃取, 8 级洗涤, 8 级反萃, 试验结果是: 出口水相经草酸沉淀、灼烧成 Y_2O_3 产品, 纯度为 99.99%。反萃液混合稀土中含 Y_2O_3 9.8%, 直接进入单一稀土分离的后续工艺。高纯 Y_2O_3 中稀土杂质含量分析如下:

元素含量($\mu\text{g/g}$)

La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
<1.5	<0.5	<1.5	<0.5	<1.5	<1.5	6.65	9.55	18.3	10.7	<5.0	11.0	3.8	8.45

实施例 2:

试验条件同实例 1, 仅将料液、洗酸、反酸改为硝酸体系, 结果是 Y_2O_3 纯度 99.99%, 反萃液混合稀土中 Y_2O_3 含 11.2%。

实例 3:

萃取剂 0.78M HA-0.07M P507-异戊醇-煤油氯化 82%, 其它条件同实例 1。结果是 Y_2O_3 纯度 99.99%, 反萃液混合稀土中含 Y_2O_3 7.2%。高纯 Y_2O_3 中稀土杂质含量分析如下:

元素含量($\mu\text{g/g}$)

La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
4.3	9.8	1.0	3.6	2.0	0.2	1.0	1.5	15	9.1	23	4.1	8.6	1.1

实施例 4:

萃取剂同实例 3, 氯化稀土料液 1.5M 料液组成、洗酸、反酸同实例 1。经 42 级分馏萃取、逆流反萃其中 25 级萃取, 10 级洗涤, 7 级反萃, 流比为有机相:料液:洗酸:反酸=13:1:2.6:1.2。结果是 Y_2O_3 纯度 99.99%, 反萃液混合稀土中含 Y_2O_3 7.4%。

实施例 5:

萃取剂同实例 3, 氯化稀土料液 1.4M 其中 Y 51.5%, Tb-Lu 21.8%, La - Gd 26.7%, 洗酸、反酸及级数同实例 4, 流比为有机相:料液:洗酸:反酸=13:1:2.1:1.2。结果是 Y_2O_3 纯度 99.99%, 反萃液混合稀土中含 Y_2O_3 4.9%。高纯 Y_2O_3 中稀土杂质含量分析如下:

元素含量($\mu\text{g/g}$)

La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
7.1	4.2	1.7	8.0	3.3	0.2	7.2	1.6	19	6.4	20	5.2	12	1.6

实施例 6:

萃取剂 0.78M HA-0.07M P507-20%甲庚醇-二甲苯氯化 85%, 其它条件同实例 1。结果是 Y_2O_3 纯度 99.99%, 反萃液混合稀土中含 Y_2O_3 8.1%。

实施例 7:

萃取剂 0.78M HA-0.07M P204-20%甲庚醇-煤油氯化 82%, 其它条件同实例 5。结果是 Y_2O_3 纯度 99.99% 反萃液混合稀土中含 Y_2O_3 4.2%。

实施例 8:

萃取剂 0.75M HA-0.1M Cyanex272-20%甲庚醇-煤油, 氯化 85%, 其它条件同实例 1。结果是 Y_2O_3 纯度 99.99%, 反萃液混合稀土中含 Y_2O_3 6.8%。高纯 Y_2O_3 中稀土杂质含量分析如下:

元素含量($\mu\text{g/g}$)

La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
5.0	7.8	1.5	4.1	2.0	0.2	1.2	1.1	16	9.5	25	5.2	8.5	1.0

实施例 9:

萃取剂 0.75M HA-0.10M Cyanex302-20%甲庚醇-煤油氯化 85%, 其它条件同实例 1。结果是 Y_2O_3 纯度 99.98%, 反萃液混合稀土中含 Y_2O_3 8.0%。

实施例 10:

萃取剂 0.85M HA-20%甲庚醇-煤油氨化 85%，其它条件同实例 1。
结果是 Y_2O_3 纯度 99.3%，其它稀土杂质含量 $<0.7\%$ ，反萃液混合稀土
中含 $Y_2O_3<3\%$ 。

实施例 11:

萃取剂同实例 10，其它条件同实例 2。结果是 Y_2O_3 纯度 $>99.4\%$ 。
其它稀土杂质含量 $<0.6\%$ ，反萃液混合稀土中含 $Y_2O_3<3\%$ 。