

文章编号: 1004 - 0609(2005)09 - 1476 - 06

萃取预分离法分离富铈中钇矿新工艺^①

钟盛华^{1, 2}, 廖晓宁¹

(1. 江西农业大学 理学院, 南昌 330045;

2. 江西农业大学 应用化学研究所, 南昌 330045)

摘 要: 采用一种新的串级萃取方式——萃取预分离法分离富铈中钇矿的新工艺。原料首先流入十几的三出口预先粗分离工艺, 其萃余液 La~ Gd(TbDy) 直接流入 Nd/Sm 工艺; 中间出口流入(Gd)Tb~ HoY(Er)Gd~ Dy/Ho~ LuY 细分离工艺; 出口负载有机相(Ho)Er~ LuY 流入 Gd~ Dy/Ho~ LuY 的洗涤段。结果表明, 新工艺的粗分离工艺将占原料约 70% 的 La~ Gd(TbDy) 预分离掉, 使流入 Gd~ Dy/Ho~ LuY 工艺的稀土量减少约 70%; 由于 Gd~ Dy/Ho~ LuY 分组的萃余液 GdTbDy 含 H_2O_3 小于 0.03%, 省去原工艺的 GdTbDy/HoY 分离; 新工艺的处理能力提高 30%, 酸碱消耗减少 20% 以上, 贵重稀土元素 Eu 和 Tb 的存槽量大大减少。

关键词: 富铈中钇矿; 萃取工艺; 萃取预分离法; 稀土

中图分类号: TF 845.03; O 614.33

文献标识码: A

New separation process of rare earth mineral with middle yttrium and rich europium by pre-separation extraction method

ZHONG Sheng-hua^{1, 2}, LIAO Xiao-ning¹

(1. College of Science, Jiangxi Agricultural University, Nanchang 330045, China;

2. Institute of Applied Chemistry, Jiangxi Agricultural University, Nanchang 330045, China)

Abstract: A new pre-separation extraction method and a new separation process for the rare earth mineral with middle Y and rich Eu were introduced. The first step of the new process is a pre-separation extraction process of three outlet with number of stages more 10, the raffinate La~ Gd(TbDy) directly flows into separation process of Nd/Sm. The (Gd)Tb~ HoY(Er) of middle outlet is used as aqueous feed of Gd~ Dy/Ho~ LuY process, the extract loaded (Ho)Er~ LuY directly flows into the scrubbing section of the Gd~ Dy/Ho~ LuY process. As a result, the pre-separation extraction process of the new process separates out the La~ Gd(TbDy), and the content in raw material is approximately 70% from raw material, the feed flowing into Gd~ Dy/Ho~ LuY process decreases approximately 70%. Due to the H_2O_3 content in the raffinate of the Gd~ Dy/Ho~ LuY process less than 0.03%, the separation GdTbDy/HoY of the GdTbDy(HoY) concentrate from original process is leaved out. While the process handling capacity with the new process increases more 30%, the consumption of chemical reagents including HCl and NH_3 decreases 20%, the hold capacity of valuable rare earth element Eu and Tb reduces largely.

Key words: middle Y and rich Eu mineral; extraction separation process; pre-separation extraction method; rare earth

富铈中钇离子稀土矿是我国南方稀土矿的重要品种, 由于其储量大、产量较高, 是目前企业使用

较多的矿种。国内的科研机构 and 产业部门对它的分离研究较多, 形成了各种分离工艺, 如 Nd/Sm 分

① 基金项目: 江西省自然科学基金资助项目(0420053); 江西省教育厅科技资助项目([2005]93)

收稿日期: 2004-12-29; 修订日期: 2005-07-04

作者简介: 钟盛华(1960-), 男, 副教授。

通讯作者: 钟盛华, 电话: 0791-3813574; E-mail: zhongsh200410@163.com

组、首先 Dy/Ho 或 Er/Tm 分组、首先环烷酸 Y, La/Ce~ Lu 分组、多出口工艺等^[1-4]。严纯华等^[5]提出了 La~ Nd/Sm~ Dy/Ho~ LuY 分离工艺。本文作者曾提出 La~ Gd/(Gd) TbDy (HoY)/Ho~ LuY 分离工艺和带支体萃取法分离富钨中钇矿工艺^[6-10]。这些工艺的研究对我国形成分离这种矿产业起到了重要的作用。本文作者采用一种新的串级萃取方式——萃取预分离法分离富钨中钇矿, 工艺处理能力可以提高 30% 以上, 酸碱消耗减少 20% 左右, 成本降低 20% 以上, 用这种萃取方法分离富钨中钇矿具有重要的经济效益^[11]。

1 萃取预分离法原理

对于多组分元素的萃取分离, 如混合稀土萃取分离, 现有的分离方法有分馏萃取、三出口、多出口和带支体工艺萃取法^[12]等。这些方法都有一个共同特点, 多组分原料直接进入分馏萃取工艺, 从

多组分元素的某些位置进行相邻元素之间的分离。多组分元素在萃取中, 各种元素的萃取难易程度不同, 会形成一定的萃取序列, 如 P507、P204 等萃取混合稀土, 按 La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Y、Er、Tm、Yb、Lu 的次序, 分配比不断增大, 即越来越易被萃取。从萃取序列可知, 最易萃取元素与最难萃取元素之间的分离系数是很大的。如在 P204 中, Lu 和 La 之间的分离系数 $\beta_{Lu/La}$ 高达 3×10^5 , 而相邻元素之间的平均分离系数只有 2.46。又如在 P507 中, Lu 和 La 之间的分离系数 $\beta_{Lu/La}$ 高达 5.5×10^7 , 而相邻元素之间的平均分离系数只有 3.04。因此, 只要用少数几级或单级萃取就可以使处在萃取序列两端的元素分离。本文作者用 P507(1.5 mol/L) 为萃取剂, 单级萃取富钨中钇矿, 实验条件及结果如表 1 所列, 平衡有机相和平衡水相中稀土配分如表 2 所列。从表 1 和 2 中可看出, 单级就可以使两端的元素相互分离。

本文作者曾采用的预分增产萃取法^[11], 也称

表 1 P507 萃取富钨中钇稀土矿单级实验条件和结果

Table 1 Conditions and results of single-stage extraction for RE mineral with middle Y and rich Eu with HEH(EHP) kerosene

Sample	Feed concentration/ (mol · L ⁻¹)	Ammoniation concentration/ (mol · L ⁻¹)	O/A	RE concentration in equilibrium organic phase/ (mol · L ⁻¹)	RE concentration in equilibrium aqueous phase/ (mol · L ⁻¹)	RE equilibrium/ %	RE percentage extraction/ %
2-a	1.180 5	0.495 3	2: 1	0.216 5	0.688 4	100. 8	35. 0
2-b	1.180 5	0.495 3	2: 1	0.211 9	0.693 8	99. 0	35. 7
3-a	1.180 5	0.495 3	3: 1	0.206 2	0.525 9	101. 1	48. 9
3-b	1.180 5	0.495 3	3: 1	0.201 8	0.523 7	100. 0	48. 6

表 2 P507 萃取富钨中钇矿单级实验的平衡有机相和平衡水相稀土配分分析结果*

Table 2 Composition of rare earth in equilibrium organic phase and equilibrium aqueous phase of single-stage extraction (mass fraction, %)

Sample	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	Tb ₄ O ₇	Dy ₂ O ₃	Ho ₂ O ₃	Er ₂ O ₃	Ym ₂ O ₃	Yb ₂ O ₃	Lu ₂ O ₃	Y ₂ O ₃
Feed-1	31.10	1.00	6.20	23.40	4.60	0.80	4.00	0.60	2.90	0.60	1.70	< 0.20	1.60	< 0.20	21.30
2-a-O	—	—	—	0.86	2.51	0.94	6.53	1.62	9.41	2.37	6.21	0.94	5.15	0.67	62.67
2-a-A	45.90	1.49	8.93	34.10	5.52	0.71	2.90								
2-b-O	—	—	—	0.98	2.71	0.98	6.71	9.51	1.65	2.38	6.16	0.94	5.20	0.66	62.01
2-b-A	45.50	1.50	8.82	34.4	5.54	0.79	2.90								
3-a-O	0.58	—	2.08	9.91	6.22	1.33	6.69	0.96	5.17	1.24	3.15	0.57	2.38	0.26	59.35
3-a-A	58.30	1.73	8.80	30.20	0.88										
3-b-O	0.48	—	2.13	10.15	6.09	1.29	6.49	0.90	4.87	1.16	2.94	0.53	2.45	0.29	60.12
3-b-A	58.40	1.71	8.77	30.00	0.84										

* —2-a-O, 2-b-O, 3-a-O, 3-b-O are equilibrium organic phase; 2-a-A, 2-b-A, 3-a-A, 3-b-A are equilibrium aqueous phase

为萃取预分离法,其原理为:用少数几级萃取,对多组分原料中的易萃端元素预先粗分离,然后再流入分馏萃取工艺进行相邻元素间的细分离(见图1)。这样可以提高工艺的处理能力,减少酸碱消耗。由于易萃组分原本在多级分馏萃取中分离,现在用少数几级萃取来代替,那么处理能力肯定提高,酸碱消耗也减少。同时工业投资降低,成本减少。

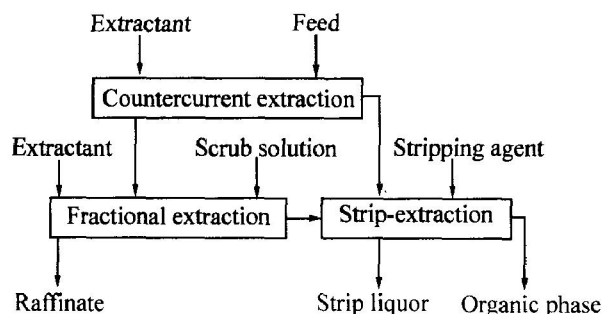


图1 分离易萃端元素的预分离工艺

Fig. 1 Pre-separation extraction process of separating easily extractable element

也可用少数几级萃取,对多组分原料中的难萃端元素预先粗分离后,再流入分馏萃取工艺进行相邻元素间的细分离(见图2)。

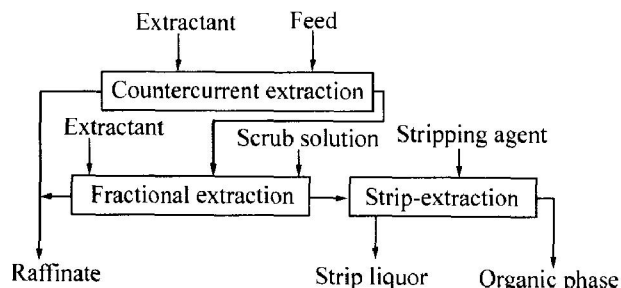


图2 分离难萃端元素的预分离工艺

Fig. 2 Pre-separation extraction process of separating difficultly extractable element

还可级数不多的逆流萃取和逆流洗涤,把多组分原料中易萃端和难萃端元素都预先粗分离,再流入分馏萃取进行相邻元素间的细分离(见图3)。

将级数不多预先分离萃取序列两端元素的工艺称为预先粗分离工艺(简称预分离工艺,或粗分离工艺)。粗分离后,流入分馏萃取进行相邻元素间的分离称为细分离工艺。整个分离工艺流程称为预分离法工艺。这种串级方式称为萃取预分离法。预分离工艺可以为单级萃取或级数不多的逆流萃取,也

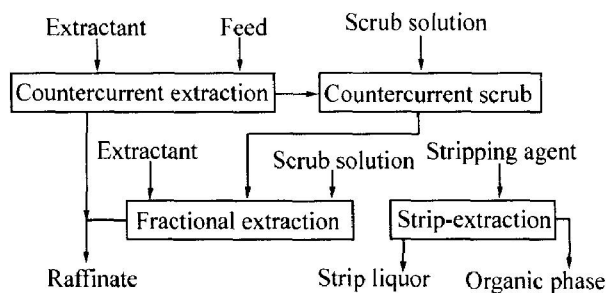


图3 分离易萃端和难萃端元素的预分离工艺

Fig. 3 Pre-separation extraction process for separating easily extractable element and difficultly extractable element

可以为级数不多的分馏萃取、三出口。细分离工艺可以是分馏萃取、三出口、多出口和带支体工艺萃取法等。对于不同原料和分离要求不同,可用采用各种不同预分离工艺方式^[11]。

2 萃取预分离法分离富铈中铈矿

本研究萃取预分离法分离富铈中铈矿的新工艺:原料首先进入一个三出口预分离工艺,出口水相含 La~ Gd(TbDy) 作为 Nd/Sm 分离工艺的原料;中间出口为含(Gd) Tb~ HoY(Er)的水相,流入 Gd~ Dy/Ho~ LuY 细分离工艺。预分离工艺不需要反萃段,出口的负载有机相含(Ho) Er~ LuY 直接进入 Gd~ Dy/Ho~ LuY 分馏萃取的洗涤段。

萃取预分离法分离富铈中铈矿的新工艺原则流程图如图4所示。萃取剂为 P507,采用 HCl 体系。

2.1 适用工艺原料

新工艺用于分离富铈中铈矿,也适用于低铈离子矿、高铈稀土矿提铈后的低铈混合稀土的分离。

2.2 工艺讨论

2.2.1 预分离工艺

富铈中铈矿料液首先进入级数为 8~ 18 级的三出口预分离工艺,预分离工艺不要反萃段,中间出口开在洗涤段的进料级后面 2~ 4 级。萃余液 La~ Gd(TbDy);中间出口(Gd) Tb~ HoY(Er), Eu₂O₃ 的含量小于 0.05%;出口萃取有机相(Ho) Er~ LuY。对于富铈中铈矿,出口水相稀土量为原料的 65%~ 75%,中间出口稀土量为原料的 7%~ 11%,出口有机相稀土量为原料的 17%~ 22%,具体数据视原料组成确定。计算工艺参数时,注意萃取比不

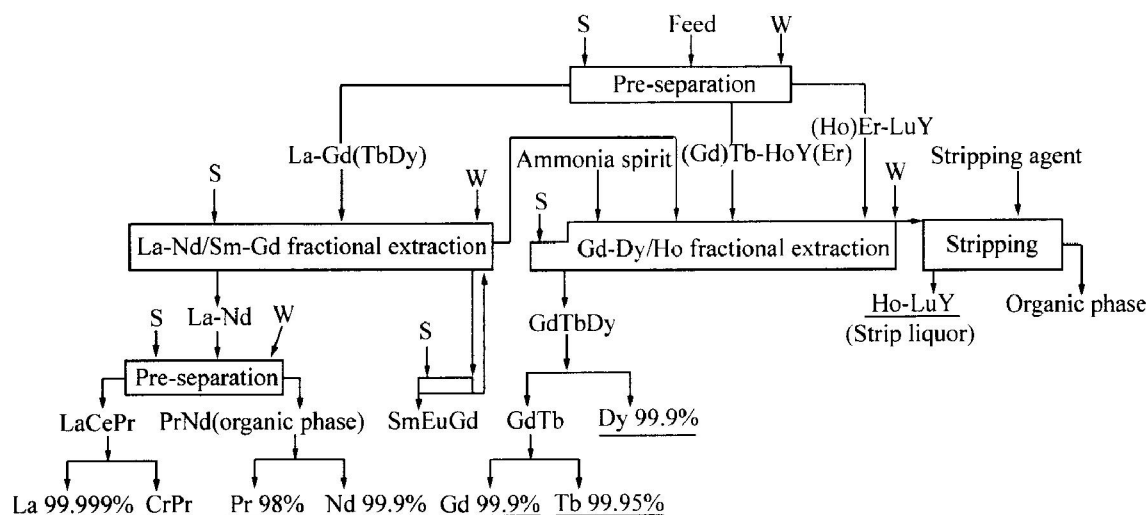


图 4 萃取预分离法分离富钕中钇矿的新工艺原则流程

Fig. 4 Principle flow chart of new process for separating rare earth mineral with middle Y and rich Eu by new pre-separation extraction method (S: organic solvent; W: washings)

要太大, 其值要比第三出口与出口有机相的稀土量之和要大些, 洗涤量要小些。控制中间出口的含 Eu 量(Eu_2O_3 含量小于 0.05%), Eu 直收率大于 99%。

2.2.2 La~Nd/SmEuGd 分组

预分离工艺萃余液 La~Gd(TbDy) 为原料, 进行 Nd/Sm 分组, 级数为 28~38 级, 不要反萃段。可用北京大学串级萃取理论进行计算^[13, 14], 注意萃取比及分离系数的取值。出口的萃余水相 La~Nd 组分中含 Sm_2O_3 的含量小于 0.02%。SmEuGd 从洗涤段引出, 如果以此为原料制取高纯 Gd, 可以采用带支体萃取法, 连接小支体萃取槽, 用 P507 将 SmEuGd 中少量的 TbDy 进一步分离干净, 支体萃取槽出口有机相流入 Nd/Sm 工艺洗涤段^[10, 12]。Nd/Sm 工艺的出口有机相含少量 TbDy 可以直接流到 Gd~Dy/Ho~LuY 工艺的萃取段。由于 SmEuGd 从洗涤段以水相引出, 便于后续进一步分离, 且其含铁、铝较少, 因此有利于将碳铵沉淀。

2.2.3 Gd~Dy/Ho~LuY 分组

这步分离有 3 个进料, 预分离工艺的中间口水相是这个工艺主要料液; 预分离工艺出口负载有机相从这个工艺的洗涤段进入; 来自 Nd/Sm 分组的出口有机相从这个工艺的萃取段流入, 同时加入氨水, 以提高对稀土的萃取。这工艺的萃余水相是 GdTbDy, 含 Dy_2O_3 约 60%~65%, Tb_4O_7 为 10%~15%, Gd_2O_3 为 20%~30%, Ho_2O_3 小于 0.03%; 反萃液为 Ho~LuY。由于这个工艺的不同部分流量差别较大, 萃取槽体积大小也应不同。从萃余水相出口到 Nd/Sm 分组的有机相进口部分

用小萃取槽。从洗涤段的预分离工艺负载有机相进口到反萃段用大萃取槽。

2.2.4 La~Nd 组分的分离

Nd/Sm 分组萃余液 La~Nd 组分, La_2O_3 的含量为 58%~65%, CeO_2 为 2%, Pr_6O_{11} 为 8%~12%, Nd_2O_3 为 35%~42%。因为 Ce 含量较低, 先流入一个分馏萃取的预分离工艺, 为 10~20 级。工艺设计时萃取比取值不要大。萃余水相为 LaCePr, 负载有机相为 PrNd, CeO_2 含量小于 0.6%。为了提高负载有机相中稀土浓度, 减小流到 La~Nd 分离工艺的负载有机相流量, 以减小 La~Nd 分离工艺的萃取设备。采用引出部分负载有机相反萃的方法减小流入 Pr/Nd 分离工艺的负载有机相流量, 以提高负载有机相中稀土浓度。

PrNd 负载有机相直接进入 Pr/Nd 分离, 获得 99.9% 的 Nd, 98% 的 Pr。

这步预分离工艺萃余水相 LaCePr 进入 La/Ce 分离, 得到 99.99%~99.999% 的 La_2O_3 和 CePr 混合稀土。

2.2.5 GdTbDy 分离

Gd~Dy/Ho~LuY 的萃余液为 GdTbDy, 进入 GdTb/Dy 分离和 Gd/Tb 分离得 99.9% Dy_2O_3 , 99.95% Tb_4O_7 和 99.9% Gd_2O_3 。

在 Nd/Sm 分组和 Gd~Dy/Ho~LuY 分组以及 GdTb/Dy 分离等的萃取段前面加上附加段, 以提高萃余水相的稀土浓度^[6, 8, 10]。由于预分工艺的萃余水相稀土浓度较高, 因此可以不用加附加段。

采用文献[15, 16]的萃取设备, 将产生更好的

经济效益。

3 结论

1) 预分离工艺将占原料 65% ~ 75% 的 La~ Gd(TbDy) 萃余液预分离掉, 使流入 Gd~ Dy/Ho~ LuY 工艺的稀土原料量减少约 70%。只有约 10% 的中间出口(Gd) Tb~ HoY(Er) 稀土量流入 Gd~ Dy/Ho~ LuY 分组工艺。预分离工艺的负载有机相(Ho) Er~ LuY 从洗涤段中间进入 Gd~ Dy/Ho~ LuY 分组工艺, 从而使得设备的处理能力大大提高。

2) Gd~ Dy/Ho~ LuY 分组的萃余液 GdTbDy 含 H_2O_3 的含量小于 0.03%, 省去了原来 GdTbDy(HoY) 富集物的 Dy/Ho 分离工艺, 使提取 TbDy 的工艺流程缩短, 并减少了副产物, 提高了直收率。

3) 由于富钨中钇矿进预分工艺, SmEuGd 无须进入原来的 La~ Gd/TbDy/Ho~ LuY 工艺, 从而减少了贵重金属 Eu 在萃取槽中存积。由于 Gd~ Dy/Ho~ LuY 工艺的设备大大减小以及工艺前段用小萃取槽, 因而贵重金属 Tb 在萃取槽中存积量也大大减少。

4) 本工艺的 SmEuGd 从洗涤段以水相引出, 便于进一步分离, 由于含铁、铝较少, 从而利于碳铵沉淀。

5) 新工艺处理能力提高 30% 以上, 酸碱消耗减少 20% 以上, 可降低生产成本, 减少工业投资。

REFERENCES

- [1] YAN Chun-hua, LIAO Chun-sheng, WANG Jian-fang, et al. The separation processes of main minerals in China [A]. XU Gang-xian, XIAO Ji-mei, YU Zong-sen, et al. Proc of 3rd Int Conf on RE Development and Applications [C]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1995. 16 ~ 23.
- [2] HAO Xian-ku, ZHANG Li-ping, WANG Qi. A new process for rare earth separation in HDEHP-HCl and HEH(EH) P-HCl system [A]. XU Gang-xian, XIAO Ji-mei, YU Zong-sen, et al. Proc of 3rd Int Conf on RE Development and Applications [C]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1995. 731 ~ 734.
- [3] LI De-qian, WANG Zhong-hai, SONG Wei-zhong, et al. Recommended separation processes for ion-absorbed rare earth minerals [A]. The Inst of Mining and Metallurgy. Proceedings of Hydrometallurgy'94 [C]. London: Chapman and Hall, 1994. 627 ~ 634.
- [4] 李 机. P507 一步萃取法分离稀土 [A]. 中国稀土学会第二届学术年会会议论文集 [C]. 北京: 中国稀土学会, 1990. 10 ~ 12.
- LI Ji. Separating rare earth in HEH(EHP)-HCl system with one-step extraction method [A]. Proc of 2nd Annual Academic Conf of The Chinese Society of Rare Earths [C]. Beijing: The Chinese Society of Rare Earths, 1990. 10 ~ 12.
- [5] 严纯华, 廖春生, 贾江涛, 等. 中钇富钨稀土矿萃取分离流程的经济技术指标比较 [J]. 中国稀土学报, 1999, 17(1): 256 ~ 262.
- YAN Chun-hua, LIAO Chun-sheng, JIA Jiang-tao, et al. Comparison of the economical and technical indices on rare earth separation process of ion-adsorptive deposit by solvent extraction [J]. Journal of The Chinese Rare Earth Society, 1999, 17(1): 256 ~ 262.
- [6] 钟盛华. 离子吸附型稀土萃取分离新工艺 [J]. 中国有色金属学报, 2000, 10(2): 262 ~ 265.
- ZHONG Sheng-hua. A new separation process of rare earth in South China [J]. The Chinese Journal of Non-ferrous Metals, 2000, 10(2): 262 ~ 265.
- [7] ZHONG Sheng-hua, LIANG Bin. A new separation process for rare earth mixture with low yttrium content [A]. YU Zong-sen, YAN Chun-hua, XU Guang-yao, et al. Proc of 4th Int Conf on RE Development and Applications [C]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2001. 29 ~ 32.
- [8] 钟盛华, 陶美雄, 姜任苟, 等. 中钇富钨稀土矿萃取分离新工艺研究 [J]. 稀土, 2001, 22(2): 26 ~ 29.
- ZHONG Sheng-hua, TAO Mei-xiong, JIANG Ren-gou, et al. New extraction process for separation of the rare earth mineral with middle Y and rich Eu [J]. Chinese Rare Earth, 2001, 22(2): 26 ~ 29.
- [9] 钟盛华, 梁 兵. 低钇混合稀土萃取分离新工艺 [A]. 中国稀土学会编, 中国稀土科技进展 [C]. 北京: 冶金工业出版社, 2000. 104 ~ 108.
- ZHONG Sheng-hua, LIANG Bing. A new extraction separation process of rare earth mixture with low Y [A]. The Chinese Society of Rare Earths. Proceedings of Advances of Chinese Science And Technology on Rare Earths [C]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2000. 104 ~ 108.
- [10] 钟盛华. 带支体萃取法分离富钨中钇矿的研究 [A]. 第二届全国溶剂萃取会论文摘要集 [C]. 上海: 中科院上海有机化学研究所, 1991. 84 ~ 86.
- ZHONG Sheng-hua. Study on the mixed rare earth with rich europium and middle yttrium by accompa-

- nied branch separation process[A]. Proc of 2nd Chin Conf of Solvent Extraction[C]. Shanghai: Chinese Academy of Sciences, Shanghai Institute of Organic Chemistry, 1991. 85 - 86.
- [11] 钟盛华. 预分增产萃取法[P]. CN1070586A, 1993. ZHONG Sheng-hua. A New Extraction Method of Pre-separation for Increasing Output[P]. CN1070586A, 1993.
- [12] 钟盛华, 李 机. 带支体工艺的萃取法[P]. CN1019639B, 1992. ZHONG Sheng-hua, LI Ji. A New Extraction Method of Accompanied Branch Separation Process[P]. CN1019639B, 1992.
- [13] 钟盛华. 串级萃取最低成本优化萃取比方程[J]. 中国有色金属学报, 2001, 11(6): 1131 - 1135. ZHONG Sheng-hua. Equation of optimized extraction factor for minimum production cost in counter current extraction[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2001, 11(6): 1131 - 1135.
- [14] 钟盛华. 串级萃取最优化理论和精确计算优化萃取比新方程[J]. 应用化学, 2001, 18(10): 821 - 824. ZHONG Sheng-hua. Optimization theory on counter-current extraction, and a precise calculation equation for optimized extraction factor[J]. Chinese Journal of Applied Chemistry, 2001, 18(10): 821 - 824.
- [15] ZHONG Sheng-hua. A new liquid-liquid mixer settler extractor[A]. Logsdail D H, Slater M J. Proceedings of Solvent Extraction In The Process Industries [C]. London and New York: Elsevier Applied Science, 1993. 111 - 118.
- [16] ZHONG Sheng-hua. Upper settler extractor: A new solvent extraction mixer-settler[A]. Shallcross D C, Paimin R, Prvcic L M, et al. Proceedings of Value Adding through Solvent Extraction[C]. Melbourne: Published by The University of Melbourn, 1996. 1221 - 122.

(编辑 李艳红)